

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA

**NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS  
MULTICOMPONENTES: DISEÑO, FABRICACIÓN Y  
PROPIEDADES**

**Ing. Gabriel C. Lavorato**  
**Doctorando**

**Dra. Elin L. Winkler**  
Director

**Dr. Roberto D. Zysler**  
Co-director

**Miembros del Jurado**

Dr. Alejandro Butera (Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche)

Dra. Graciela Bertolino (Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche)

Dr. Pablo Levy (Centro Atómico Constituyentes)

Dr. Francisco Lovey (Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche)

Dr. Carlos Balseiro (Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche)

Lunes 12 de diciembre 2016, 10:30, Salón de actos

Resonancias Magnéticas – Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro  
Universidad Nacional de Cuyo  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Argentina





A Jimena



*“No soñaron el plástico,  
la tela que se estira,  
la fibra pálida y sensible  
que conduce la luz; no imaginaron  
la combustión, ni el delicado  
fluir de la tabla periódica, ni el raudo  
estallar de la pólvora, ni el vicioso  
desintegrarse del uranio, ni pensaron  
la pureza del oxígeno, ni pudieron  
dibujar al hidrógeno,  
que alimenta al Sol.”*

Leonardo Moledo

Fragmento de “Los alquimistas” en  
“De las tortugas a las estrellas” (1994)



# Resumen

Las propiedades de las nanopartículas magnéticas están definidas por la elevada relación superficie/volumen y se manifiestan en fenómenos como superparamagnetismo, anisotropía de superficie, desorden magnético superficial y *exchange-bias*. La síntesis de nanoestructuras multicomponentes con un grado creciente de complejidad permite un mayor control sobre sus propiedades que, guiadas por el impulso de la miniaturización de dispositivos electrónicos y el avance de las energías limpias y la nanomedicina, pueden optimizar el rendimiento de materiales para almacenamiento magnético de datos, imanes permanentes, aplicaciones biomédicas o catálisis. El superparamagnetismo impone un límite a la reducción del tamaño debido a la fluctuación térmica del momento magnético cuando su energía de anisotropía resulta comparable a la energía térmica. Frente a ello, estudios previos demostraron que el acoplamiento en la interfaz de nanopartículas bimagnéticas antiferromagneto/ferrimagneto de estructura *core/shell* permite incrementar la anisotropía efectiva y manipular el *exchange-bias*, de acuerdo a la relación entre la energía de anisotropía del antiferromagneto y la intensidad de la interacción de intercambio en la interfaz.

Esta tesis se enfoca en el diseño, la fabricación y el estudio de nuevos materiales nanoestructurados basados en nanopartículas *core/shell*, orientados a sintonizar las propiedades físicas gracias a la comprensión de los mecanismos microscópicos que los gobiernan. Se emplearon óxidos de metales de transición, materiales abundantes y relativamente económicos que ofrecen una variedad de propiedades, incluyendo ferrimagnetos como ferritas de elevada anisotropía magnetocristalina ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), ferritas de anisotropía ajustable según su composición (ferritas mixtas de Zn-Co o Ni-Co) o biocompatibles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), monóxidos antiferromagnéticos de elevada anisotropía ( $\text{CoO}$ ) y semiconductores diamagnéticos fotoluminiscentes ( $\text{ZnO}$ ). Distintas familias de nanopartículas multicomponentes se sintetizaron mediante métodos químicos basados en la descomposición de organometálicos en solventes orgánicos, asistida por surfactantes. Los materiales desarrollados se estudiaron mediante técnicas de caracterización estructural (microscopía electrónica de transmisión, difracción y reflectometría de rayos X, termogravimetría), magnética (distintos magnetómetros DC y AC) y óptica (espectrometría UV-visible y de fotoluminiscencia).

En primer lugar se diseñaron distintos sistemas de nanopartículas *core/shell* de

composición  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y se estudiaron los efectos de tamaño con el objetivo de controlar la anisotropía efectiva. A diferencia de lo que se observa en nanopartículas monofásicas, al reducir el tamaño se registró un notable incremento de la anisotropía, a expensas de una menor estabilidad térmica por el menor volumen total. En nanopartículas de 5 nm de diámetro, se demostró que el campo coercitivo medido a 5 K puede incrementarse hasta 30.8 kOe, valor un 50 % mayor que el máximo reportado para nanopartículas monofásicas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . A su vez, la estabilidad del momento magnético puede aumentarse hasta la temperatura de Néel del CoO, cerca de temperatura ambiente. Se encontró que la cristalinidad del núcleo de CoO y la eficacia de la interacción de intercambio en la interfaz se pueden controlar mediante un tratamiento térmico gracias al recubrimiento que protege al núcleo. Además, la comparación con un sistema de tamaño y morfología análogos pero formado por un núcleo diamagnético ( $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) permitió identificar los diferentes roles de los efectos de superficie, de interacciones y de interfaz, los últimos responsables de un mayor campo coercitivo, mayor temperatura de bloqueo y menor volumen de activación en nanopartículas bimagnéticas.

Luego, se propuso manipular el campo de *exchange-bias* y la anisotropía efectiva introduciendo  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  en la ferrita de Co, para lo que se diseñaron nuevos sistemas de nanopartículas *core/shell* CoO/ferrita. Se encontró que al incorporar  $\text{Zn}^{2+}$ , un ión  $3d^{10}$  no magnético, se debilita el acoplamiento en la interfaz lo que lleva a maximizar el *exchange-bias* para concentraciones intermedias de Zn en la ferrita mixta. Los resultados se interpretaron de acuerdo a la competencia entre la energía de anisotropía del CoO y la energía de acoplamiento en la interfaz, considerando la densidad de espines magnéticos acoplados en la interfaz. En cambio, la introducción de  $\text{Ni}^{2+}$  en la ferrita de Co demostró, además de la presencia de *exchange-bias*, importantes efectos de superficie y desorden magnético.

Las dificultades para controlar con precisión los tamaños de las fases en las estructuras *core/shell* y la necesidad de un estudio sistemático de los efectos de los tamaños relativos sobre el acoplamiento en la interfaz motivó la fabricación y estudio de películas delgadas ferrita/ferrita. En bicapas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  fabricadas mediante depósito por láser pulsado donde el espesor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se varió entre 0 y 25 nm, se identificó un espesor crítico de  $\sim 8$  nm para la magnetita, por debajo del cual se observa un acople rígido entre ambas fases, mientras que mayores espesores promueven un comportamiento de tipo *exchange-spring*. Tales estudios pueden servir como sistema modelo para el diseño de nanopartículas bimagnéticas con propiedades óptimas.

Por último, se diseñó y fabricó un sistema de nanopartículas *core/shell* bifuncionales de composición  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ . La caracterización preliminar reveló que el material es capaz de generar calor frente a la aplicación de un campo magnético de radiofrecuencia y, al mismo tiempo, presenta una respuesta óptica fotoluminiscente. Los progresos

registrados en los últimos años en el campo de la nanomedicina sugieren que las nanopartículas magnéticas pueden aportar soluciones a problemas biomédicos específicos. La combinación de ambas funcionalidades en un mismo material permitiría abordar nuevos estudios en el campo de la hipertermia de fluido magnético donde la marcación óptica es fundamental, por ejemplo, para la evaluación de una aplicación sistémica de las nanopartículas en el organismo.

La nanotecnología ofrece actualmente poderosas herramientas para el desarrollo de materiales magnéticos avanzados, incluyendo nuevos métodos químicos de fabricación y la consolidación de técnicas de caracterización sensibles a la interfaz. El principal aporte de este trabajo es el diseño de nanoestructuras multicomponentes y el estudio de la compleja relación entre su estructura y propiedades físicas, que las distinguen de las nanopartículas monofásicas, con el fin de desarrollar nuevos materiales con propiedades sintonizables.

**Palabras clave:** NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS, NANOPARTÍCULAS MULTICOMPONENTES, NANOPARTÍCULAS *CORE/SHELL*, SUPERPARAMAGNETISMO, ANISOTROPÍA MAGNÉTICA, INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO, SÍNTESIS QUÍMICA, NANOMEDICINA, NANOMAGNETISMO, NANOTECNOLOGÍA





# Abstract

The properties of magnetic nanoparticles are governed by the high surface-to-volume ratio and are manifested in different phenomena such as superparamagnetism, exchange-bias, surface magnetic disorder and surface anisotropy. The fabrication of complex multicomponent nanostructures enables a better control of their physical properties and, driven by the current needs for miniaturized devices and the growth of clean energy and nanomedicine, can improve the performance of materials for magnetic recording media, permanent magnets, biomedical applications or catalysis. Since the magnetic moments fluctuates when its anisotropy energy is comparable to the thermal energy, the superparamagnetism imposes a limit to the size reduction. In this context, previous studies showed that the effective anisotropy and the exchange-bias field can be increased as a result of the relationship between the antiferromagnetic anisotropy energy and the interface coupling energy in antiferromagnetic/ferrimagnetic core/shell bimagnetic nanoparticles.

This thesis is focused on the design, fabrication and study of new nanostructured materials based on core/shell nanoparticles aiming at tuning the physical properties and understanding the microscopic mechanisms that rule them. Due to their abundance and relatively low costs, transition metal-oxides were employed. Such materials offer a variety of properties, including ferrimagnets with high magnetocrystalline anisotropy ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), with composition-dependent anisotropy (mixed Zn-Co or Ni-Co ferrites) or biocompatible ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), antiferromagnetic monoxides with high anisotropy ( $\text{CoO}$ ) and diamagnetic photoluminescent semiconductors ( $\text{ZnO}$ ). Different families of multicomponent nanoparticles were synthesized by chemical methods based on the high temperature decomposition of organometallics assisted by surfactants. The materials were studied by means of structural (transmission electron microscopy, X-ray diffraction and reflectivity, thermogravimetry), magnetic (multiple DC and AC magnetometry) and optical (UV-visible and photoluminescence spectroscopy) characterization techniques.

Firstly, different  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  core/shell nanoparticle systems were designed and their size effects were analyzed with the aim of controlling the effective magnetic anisotropy. A remarkable increase of the anisotropy was found when the size is reduced, at the expense of a lower thermal stability for the magnetic moment. It was

shown that the coercive field of 5 nm nanoparticles can be increased up to 30.8 kOe at 5 K, 50 % larger than the maximum value reported up to now for single-phase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles; while the thermal stability of the magnetic moment can be increased up to the Néel temperature of CoO, close to room temperature. It was found that, since the CoO core is protected by the ferrite shell, its structural quality, and therefore the efficiency of the interface exchange interaction, can be improved by a thermal treatment. In addition, the different roles played by surface effects, magnetic interactions and interface effects were identified by the comparison with  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  core/shell nanoparticles, synthesized with analogous size and morphology but a diamagnetic core. The results indicate that the interface interaction is responsible for the larger coercive field and blocking temperature and the lower activation volume observed for bimagnetic nanoparticles.

Next, the introduction of  $\text{Zn}^{2+}$  or  $\text{Ni}^{2+}$  into the ferrite was proposed in order to manipulate the exchange-bias field and the effective anisotropy. To this extent, novel core/shell CoO/mixed-ferrite bimagnetic nanoparticles were designed and synthesized. It was found that the introduction of  $\text{Zn}^{2+}$ , a  $3d^{10}$  non-magnetic ion, reduces the interface exchange-coupling leading to a non-monotonic variation of the exchange-bias that results maximum for intermediate Zn concentrations. Such behavior was interpreted by taking into account the competition between the anisotropy energy of the CoO and the interface coupling energy, and by considering the density of coupled-spins at the interface. On the other hand, the introduction of  $\text{Ni}^{2+}$  into the Co-ferrite revealed, in addition to the presence of exchange-bias, important surface and magnetic disorder effects.

The difficulties to adjust precisely the size of each phase in core/shell structures and the requirements of a systematic study of the size effects on the interface exchange-coupling motivated the fabrication and study of ferrite/ferrite thin film bilayers. Therefore, high-quality  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bilayers with a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -thickness varying between 0 and 25 nm were produced by pulsed laser deposition and an  $\sim 8$  nm critical  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thickness was identified: while thicknesses below such value lead to a rigid-coupling regime, larger values promote an exchange-spring behavior. The present study can be useful as a model system for the design of novel bimagnetic nanoparticles with improved properties.

Finally, core/shell bifunctional  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  nanoparticles were designed, fabricated and its preliminary characterization is reported. Such material is able to generate heat upon the application of a radiofrequency magnetic field and shows, at the same time, a photoluminescent optical response. In the last years, the continuous progress of nanomedicine has suggested that magnetic nanoparticles can provide solutions to specific biomedical issues. The combination of both functionalities in a nanoparticle system could initiate new studies in the field of magnetic fluid hyperthermia where

optical labeling is a key factor, for example, to the evaluation of a systemic delivery of nanoparticles into the body.

Current nanotechnology offers powerful tools for the development of advanced magnetic materials, including new chemical synthesis methods and the consolidation of interface-sensitive characterization techniques. The main contribution of this thesis is the design of multicomponent nanoparticles, their study and the interpretation of the complex relationship between their structure and physical properties, which are clearly different than single-phase and bulk materials.

**Keywords:** MAGNETIC NANOPARTICLES, MULTICOMPONENT NANOPARTICLES, CORE/SHELL NANOPARTICLES, SUPERPARAMAGNETISM, MAGNETIC ANISOTROPY, EXCHANGE-INTERACTION, CHEMICAL SYNTHESIS, NANOMEDICINE, NANOMAGNETISM, NANOTECHNOLOGY



# Índice de contenidos

Resumen	vii
Abstract	xi
Índice de contenidos	xv
<b>1. Nanotecnología y nuevos materiales magnéticos</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción . . . . .	1
1.2. Aplicaciones de las nanopartículas magnéticas . . . . .	2
1.3. Motivación, objetivos y estructura de la tesis . . . . .	7
<b>2. Introducción a las nanopartículas magnéticas</b>	<b>11</b>
2.1. Materiales magnéticos . . . . .	11
2.1.1. Interacciones en materiales magnéticos . . . . .	13
2.1.2. Anisotropía magnética . . . . .	15
2.1.3. Dominios y proceso de reversión de la magnetización . . . . .	16
2.1.4. Óxidos de metales de transición: ferritas y monóxidos . . . . .	17
2.2. Nanopartículas magnéticas . . . . .	19
2.2.1. Monodominios magnéticos . . . . .	20
2.2.2. Superparamagnetismo . . . . .	21
2.2.3. Protocolos experimentales para la caracterización de nanopartículas magnéticas . . . . .	25
2.2.4. Efectos de superficie . . . . .	26
2.2.5. Anisotropía de intercambio y <i>exchange-bias</i> . . . . .	27
2.2.6. Nanopartículas <i>core/shell</i> bimagnéticas . . . . .	31
2.2.7. <i>Exchange-spring magnets</i> . . . . .	33
2.2.8. Interacciones en nanopartículas magnéticas . . . . .	35
<b>3. Métodos de síntesis</b>	<b>39</b>
3.1. Introducción a la síntesis de nanopartículas . . . . .	39
3.2. Métodos de química sintética coloidal . . . . .	41
3.3. Fundamentos de la descomposición térmica asistida por surfactantes . . . . .	42

3.3.1.	Nucleación y crecimiento . . . . .	42
3.3.2.	Método <i>heat-up</i> . . . . .	43
3.3.3.	Control de tamaño y morfología . . . . .	45
3.3.4.	Nanopartículas multicomponentes . . . . .	47
3.4.	Materiales y diseño experimental para la síntesis de nanopartículas <i>co-re/shell</i> . . . . .	49
3.4.1.	Síntesis de nanopartículas CoO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	53
3.4.2.	Síntesis de nanopartículas ZnO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	54
3.4.3.	Síntesis de nanopartículas CoO/Ni <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	55
3.4.4.	Síntesis de nanopartículas CoO/Zn <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( $x=0-1$ ) . . . . .	55
3.4.5.	Síntesis de nanopartículas CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /ZnO . . . . .	56
<b>4.</b>	<b>Técnicas experimentales</b>	<b>57</b>
4.1.	Técnicas de caracterización estructural . . . . .	57
4.1.1.	Microscopía electrónica de transmisión . . . . .	57
4.1.2.	Cristalografía de rayos X . . . . .	60
4.1.3.	Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) . . . . .	63
4.2.	Técnicas de magnetometría . . . . .	63
4.2.1.	Magnetómetro SQUID . . . . .	63
4.2.2.	Magnetómetro VSM . . . . .	64
4.2.3.	Magnetómetro AC . . . . .	65
4.2.4.	Balanza de Faraday . . . . .	66
4.2.5.	Trazador de ciclos de histéresis AC . . . . .	67
4.3.	Técnicas de caracterización óptica . . . . .	67
4.3.1.	Espectroscopía UV-Vis . . . . .	67
4.3.2.	Espectroscopía de fotoluminiscencia . . . . .	68
<b>5.</b>	<b>Aumento de la anisotropía efectiva en nanopartículas bimagnéticas</b>	<b>69</b>
5.1.	Antecedentes . . . . .	69
5.2.	Nanopartículas CoO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Efectos de tamaño . . . . .	71
5.2.1.	Morfología y caracterización estructural . . . . .	71
5.2.2.	Propiedades magnéticas . . . . .	75
5.2.3.	Discusión . . . . .	78
5.3.	Nanopartículas CoO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : efectos de un tratamiento térmico . . . . .	82
5.3.1.	Morfología y caracterización estructural . . . . .	82
5.3.2.	Propiedades magnéticas . . . . .	85
5.3.3.	Discusión . . . . .	88
5.4.	Interacciones y proceso de reversión de la magnetización . . . . .	90

5.4.1. Nanopartículas CoO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y ZnO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Análisis del acoplamiento en la interfaz . . . . .	92
5.4.2. Nanopartículas CoO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y ZnO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Análisis de la magnetización remanente e interacciones . . . . .	97
5.4.3. Discusión . . . . .	102
5.5. Conclusiones . . . . .	103
<b>6. Anisotropía de intercambio en nanopartículas bimagnéticas</b>	<b>105</b>
6.1. Introducción . . . . .	105
6.2. Nanopartículas CoO/Ni <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	106
6.3. Nanopartículas CoO/Zn <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	115
6.4. Conclusiones . . . . .	123
<b>7. Estudio de la interfaz en películas delgadas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>125</b>
7.1. Introducción . . . . .	125
7.2. Detalles experimentales . . . . .	126
7.3. Fabricación de bicapas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y análisis de la relajación estructural . . . . .	129
7.4. Influencia de la interfaz sobre las propiedades magnéticas . . . . .	132
7.5. Conclusiones . . . . .	137
<b>8. Nanopartículas CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO multifuncionales</b>	<b>139</b>
8.1. Antecedentes . . . . .	139
8.2. Resultados y discusión . . . . .	141
8.2.1. Caracterización estructural y magnética . . . . .	141
8.2.2. Evaluación de la generación de calor y la respuesta óptica . . . . .	145
8.3. Conclusiones . . . . .	148
<b>9. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>149</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>155</b>
<b>Índice de símbolos</b>	<b>175</b>
<b>Publicaciones asociadas</b>	<b>177</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>179</b>





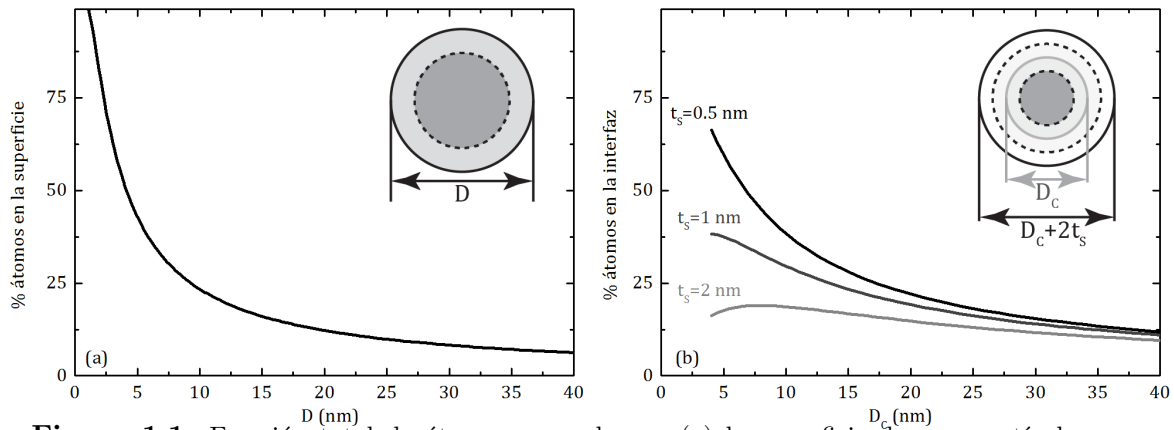
# Capítulo 1

## Nanotecnología y nuevos materiales magnéticos

### 1.1. Introducción

El diseño de nuevas nanopartículas magnéticas permite sintonizar las propiedades de materiales magnéticos con potenciales aplicaciones en medios para almacenamiento de datos y de energía [1, 2], nanomedicina [3], catálisis [4] y sensores [5]. La razón fundamental se relaciona con el drástico aumento de la relación superficie/volumen que se obtiene al reducir el tamaño de un material, tal como se observa en la figura 1.1. La superficie de una nanopartícula esférica de un óxido de 3 nm, por ejemplo, está ocupada por alrededor de un 63% de sus átomos. Análogamente, la interfaz de una partícula *core/shell* de 5 nm, con un *shell* o recubrimiento de 1 nm de espesor, contiene cerca del 38% del total de átomos del material. Los átomos superficiales o interfaciales, dada su pérdida de simetría en relación a la red cristalina, se comportan de manera distinta a los átomos interiores o *bulk*, lo que define las propiedades de materiales nanoestructurados.

En la naturaleza, se encuentran nanopartículas magnéticas en algunas rocas ígneas y organismos vivos como bacterias magnetotácticas [6] y actualmente es posible obtener de manera sintética un gran número de sistemas a partir de métodos físicos o químicos. El progreso de la química coloidal resultó clave para obtener nanoestructuras con un creciente nivel de complejidad [7], donde el control de su composición, tamaño y morfología reviste interés básico y tecnológico. La reducción del tamaño de partículas magnéticas lleva a características interesantes. Una de ellas es el superparamagnetismo: al reducir el tamaño de un compuesto magnéticamente ordenado a escala nanométrica, la energía de anisotropía, responsable de alinear el momento magnético de la nanopartícula en una determinada dirección, se vuelve comparable a la energía térmica. En esta situación, el momento de la nanopartícula fluctúa y se comporta como un



**Figura 1.1:** Fracción total de átomos ocupada por (a) la superficie de nanopartículas monofásicas de diámetro  $D$  y (b) la interfaz de nanopartículas *core/shell* con diámetro del núcleo  $D_c$  y espesor del recubrimiento  $t_s$ . En ambos casos se consideró que la superficie o interfaz está formada por la última celda unidad, asumiendo un parámetro de red de 0.43 nm (CoO).

paramagneto. Un material basado en nanopartículas superparamagnéticas puede tener una elevada magnetización de saturación con una remanencia y coercitivo nulos lo que permite, por ejemplo, obtener un fluido estable con una respuesta notable frente a un campo magnético externo.

Algunas de las propiedades más salientes están relacionadas a efectos de superficie e interfaz. Por ejemplo, la mayor relevancia de la anisotropía de superficie puede determinar la configuración de espines de las nanopartículas y gobernar la anisotropía efectiva del sistema. Por otro lado, cuando dos materiales distintos están en contacto, las interacciones entre ellos pueden gobernar las propiedades físicas o químicas del material. Si los materiales presentan distinto orden magnético y anisotropía, por ejemplo un antiferromagneto y un ferromagneto, el acoplamiento entre ellos puede dominar el proceso de reversión de la magnetización, la anisotropía efectiva y determinar la estabilidad térmica del momento magnético. Tales interacciones, concebidas como una *anisotropía de intercambio* [8], se reflejan en la observación de un campo de *exchange-bias* o un incremento de la anisotropía magnética efectiva, entre otras características. La capacidad de combinar a escala nanométrica múltiples materiales con características diferentes ofrece oportunidades para el desarrollo de nuevos materiales con propiedades sintonizables o multifuncionales.

A continuación se describen las principales aplicaciones de las nanopartículas magnéticas que motivan el desarrollo de la tesis.

## 1.2. Aplicaciones de las nanopartículas magnéticas

La era de la información, término referido a los cambios sociales producto de la revolución tecnológica de las últimas décadas, llevó a una sociedad con un elevado nivel de conectividad y un enorme acceso a la información. Una parte de las innovaciones

tecnológicas que acompañaron y acompañan tal proceso tiene que ver con el almacenamiento magnético de datos, que consiste en guardar y leer información grabada en porciones de un material magnético granular mediante cabezales de lectura-escritura. Éstos magnetizan y detectan la magnetización de una región del material definiendo dos estados posibles que se traducen en información digital. Cada una de estas regiones almacena un bit de información, cuyo tamaño actual es de  $\sim 25$  nm (para un ancho de *track* de  $\sim 100$  nm) [9, 10]. El desafío de fabricar nuevos dispositivos que almacenen una mayor densidad de información llevó tanto al desarrollo de materiales que permiten reducir el tamaño del bit, como al desarrollo de tecnologías de lectura y escritura de los cabezales.

Desde el primer disco duro de IBM en 1956 hasta 2015 la capacidad de almacenar información en medios magnéticos se incrementó 500 millones de veces desde unos 2 Kbits hasta cerca de 1 Tbit por pulgada cuadrada [9]. El incremento más notable se registró entre 1990 y 2005 con el desarrollo de los medios de grabación longitudinales y los cabezales lectores basados en elementos magnetoresistivos [11]. En los últimos 10 años la industria se volcó a medios de grabación perpendiculares que permitieron alcanzar una mayor densidad aunque la tasa de aumento anual de la densidad alcanzada cayó sensiblemente. La fluctuación superparamagnética impone un límite a la reducción del tamaño de los granos magnéticos ya que se requiere un momento magnético térmicamente estable.

En los próximos años se espera que otras tecnologías como la grabación asistida por calor o los *bit patterned media* (donde cada bit se graba en un único elemento magnético) permitan incrementar aún más la densidad [9]. La posibilidad de diseñar materiales basados en arreglos autoensamblados de nanopartículas magnéticas es también fruto de fuertes investigaciones, mayormente orientadas a controlar la anisotropía y la estabilidad térmica del momento magnético [12, 13]. En este sentido, la ingeniería de nuevos materiales se orienta a fabricar medios magnéticos estables a partir de compuestos con elevada anisotropía, empujando así al límite superparamagnético por encima de temperatura ambiente. Esto trae nuevos desafíos para la grabación de los datos debido a los campos magnéticos necesarios para revertir la magnetización en la etapa de grabación producto de la elevada anisotropía, y la limitación impuesta por la magnetización de saturación del material del cabezal. En relación a este punto vienen desarrollándose los medios de grabación magnética asistida por calor donde un incremento local de la temperatura permite disminuir el campo de reversión y posibilita la operación de escritura [14, 15].

Potenciales alternativas consisten en aprovechar las interacciones en la nanoescala. Por ejemplo, Skumryev *et al.* propusieron que la estabilidad térmica del momento magnético puede incrementarse gracias a la fuente adicional de anisotropía producto de la interacción de intercambio [16] y mostraron que el momento magnético de nano-

partículas de Co de 4 nm de diámetro resulta térmicamente estable hasta 290 K gracias al acoplamiento con una matriz antiferromagnética de CoO. Además, el autoensamblado de nanopartículas sobre un sustrato mediante el uso de polímeros resultó una estrategia alternativa para el diseño de medios de grabación magnética de alta densidad. En este sentido, investigadores de IBM mostraron que nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de 18 nm recubiertas por un copolímero, ordenadas sobre un sustrato aplicando un campo magnético durante el proceso, son un medio apto para grabación de datos en unidades magnéticas individuales [17].

Por otra parte, la relevancia tecnológica de los imanes permanentes, producto de su capacidad de almacenar energía, se incrementó en las últimas décadas a causa del desarrollo de dispositivos eléctricos y del crecimiento de la computación. Dos factores clave potencian su desarrollo. Primero, la necesidad de miniaturización y de optimizar la eficiencia energética de los dispositivos requiere materiales magnéticos más eficientes. Y segundo, la generación de energía limpia, asociada al desarrollo de motores eléctricos o turbinas eólicas, requiere imanes permanentes a gran escala y llevan la ingeniería de tales materiales a su límite tecnológico.

Los materiales desarrollados para imanes permanentes de las últimas décadas abarcaron tanto cerámicos como aleaciones metálicas, desde los aceros de principios de siglo, siguiendo por las aleaciones de Al-Ni-Co en los 40, las ferritas de Ba, Sr o Co en los 50 y los posteriores materiales basados en tierras raras. Estos últimos tuvieron su puntapié inicial con el desarrollo de compuestos de Sm-Co cuyo alto precio llevó al posterior desarrollo de los imanes de Nd-Fe-B en la década de los 70 y 80. Las excelentes propiedades de imanes basados en  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (la tercera generación de imanes permanentes basados en tierras raras) promovió su producción y aplicación a gran escala en las últimas dos décadas, abarcando amplios segmentos del mercado [18]. Debido a los distintos costos y rendimientos a alta temperatura, ferritas, Alnico o imanes basados en tierras raras abarcan diferentes segmentos de un mercado que se fue diversificando paulatinamente.

Desde los años 90 no hubo mayores desarrollos de nuevos materiales, sino que las investigaciones se orientaron a buscar estrategias para optimizar los materiales existentes. En este sentido, cabe mencionar el diseño de imanes permanentes basados en el acoplamiento de una fase dura y otra blanda (de mayor magnetización) y el control preciso de la microestructura [19], que empujaron el rendimiento del material cerca de los máximos esperados por la teoría [18].

La necesidad de imanes permanentes más eficientes y a gran escala, la escasa disponibilidad de muchas tierras raras y la casi exclusividad de minas operativas en China llevó a la denominada *crisis de las tierras raras* [20]. En ese marco, en el 2011 los valores de mercado de la mayoría de las tierras raras aumentaron entre 20 y 40 veces en pocos meses lo que llevó a una gran volatilidad en los precios de la industria de ima-

nes permanentes. A pesar del reacomodamiento de los precios del 2012 y la posterior reactivación de industrias extractivas fuera de China el tema todavía genera preocupación ya que podría significar uno de los principales cuellos de botella al desarrollo de energías limpias. Un punto a tener en cuenta es la escasez de Dy y Tb, necesarios como dopantes en imanes basados en Nd [21]. Particularmente, el Dy fue identificado por el Departamento de Energía de Estados Unidos como un elemento de suministro e importancia críticos para el desarrollo de tecnologías limpias en el decenio 2015-2025 [22, 23].

En este contexto, el diseño de nuevos imanes permanentes libres de tierras raras cobró relevancia y el nanomagnetismo, particularmente aplicado a imanes permanentes de múltiples componentes acoplados por intercambio, puede aportar soluciones [24]. Los próximos avances en imanes permanentes no parecerían estar basados en el desarrollo de nuevos compuestos sino en el control de las interacciones en la nanoescala de materiales ya conocidos, para aplicaciones cada vez más específicas.

En esta línea, los desarrollos teóricos de los 90 sobre la mayor capacidad de almacenar energía en imanes permanentes basados en una fase blanda y otra dura acopladas en la nanoescala fueron demostrados experimentalmente en películas delgadas [21]. En los últimos 10 años, imanes nanocompuestos basados en nanopartículas como unidades funcionales o *building blocks* mostraron grandes progresos, como se ve reflejado en el 50 % de aumento del producto de energía de nanopartículas *core/shell* FePt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [1] y en los recientes resultados sobre nanopartículas HfCo/FeCo [25]. Avances en el control y características del autoensamblado de nanopartículas, exhaustivos estudios del sistema FePt [26, 27] y posteriormente también la búsqueda de nanoestructuras libres de Pt (cuyo alto costo desalienta las aplicaciones tecnológicas) [28, 29] forman parte de los progresos más interesantes del tema en los últimos años [2, 21].

En tercer lugar, el uso de nanopartículas magnéticas en medicina ha tenido un crecimiento sostenido en los últimos 10 años. En [3], una de las más completas revisiones del tema, se recorren los principales aspectos del área, incluyendo separación magnética de entidades biológicas, transporte de fármacos o *drug delivery*, tratamiento de tumores mediante hipertermia y agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética. Dado el dinamismo del tema, la revisión fue ampliada 6 años más tarde donde se discuten la actuación magnética sobre tejidos y entidades biológicas, los resultados clínicos de la aplicación de hipertermia de fluido magnético y los desarrollos de tecnologías de sensores biomédicos [30].

Un aspecto interesante del uso de nanopartículas magnéticas en aplicaciones biomédicas es que, en general, no depende de superar los límites tecnológicos impuestos por las propiedades del material sino que consiste en resolver situaciones concretas aplicando desarrollos ya existentes. Esto hace que las aplicaciones sean múltiples, diversas, de impacto variable y que requieran un enfoque interdisciplinario.

Por ejemplo, la separación o concentración magnética de ADN, proteínas o células es posible mediante nanopartículas superparamagnéticas de óxidos de Fe. El método consiste en funcionalizar las nanopartículas con una biomolécula capaz de adherirse a la entidad biológica de interés que, al aplicar un campo magnético externo, queda retenida, permitiendo su separación del medio inicial [31].

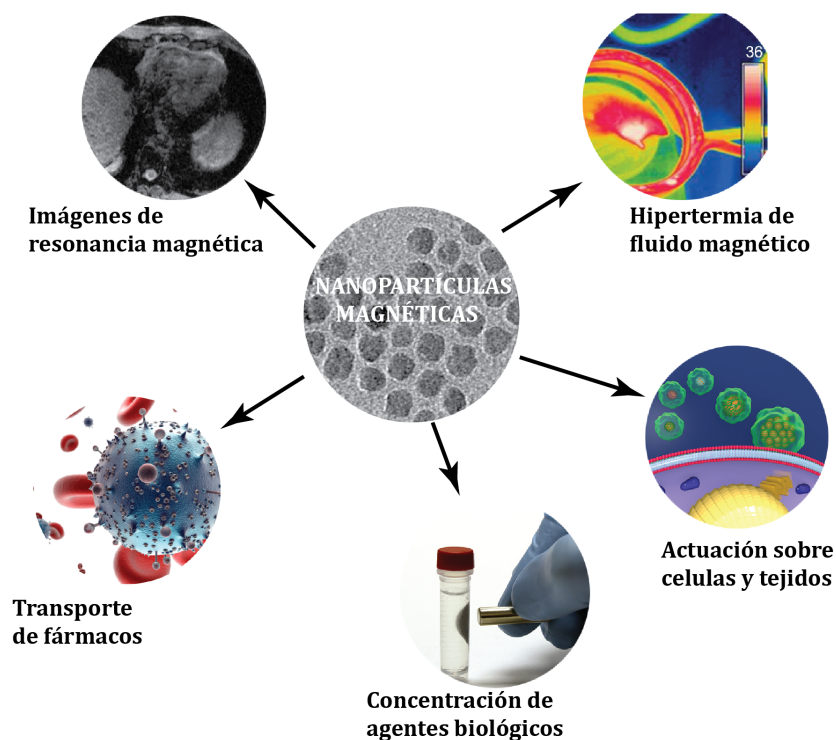
En un experimento de resonancia magnética nuclear, la presencia de nanopartículas superparamagnéticas en un tejido genera variaciones locales del campo magnético que afectan los tiempos de relajación de los núcleos de hidrógeno. Luego, nanopartículas magnéticas pueden ser utilizadas como agentes de contraste en imágenes de este tipo [3]. Actualmente, nanopartículas de óxido de Fe recubiertas por moléculas orgánicas se utilizan comercialmente en imágenes de resonancia magnética bajo el nombre de Feridex, Endoderm y Gastromark [32]. Cabe destacar que las partículas pueden funcionalizarse para orientar su localización en tejidos específicos y así aprovechar tal selectividad para un mejor diagnóstico por imágenes. Si bien se emplean mayormente óxidos de Fe, también se demostró que otras ferritas y óxidos de Mn podrían ser utilizados para optimizar los tiempos de relajación [33].

La idea de *drug delivery* o transporte magnético de fármacos surge de la necesidad de superar la baja especificidad de las terapias químicas [3] y consiste en adherir a partículas magnéticas biocompatibles el fármaco que busca llevarse a sitios específicos y guiarlo por un campo magnético externo. Si bien su aplicación clínica como agente terapéutico aún requiere ulteriores desarrollos, podría mejorar la eficiencia de terapias convencionales para lo que se requiere, por sobre todo, optimizar la ingeniería de las nanopartículas para integrar ligandos multifuncionales [34, 35].

La hipertermia de fluido magnético consiste en la generación localizada de calor por parte de un coloide de nanopartículas magnéticas al ser sometido a un campo magnético de radiofrecuencia de amplitud y frecuencia biológicamente compatibles. Si se logra confinar las partículas a la región afectada, el calor generado puede destruir células tumorales minimizando el daño a tejidos sanos. Las nanopartículas usualmente utilizadas para estos fines son óxidos de Fe, ya aprobados clínicamente en Estados Unidos y Europa [36], capaces de absorber la energía del campo magnético y transformarla en calor debido a la relajación del momento magnético o a la propia rotación mecánica de las partículas. Su aplicación es prometedora para el tratamiento de distintos tipos de cáncer [37] y ya se comercializan óxidos de Fe para aplicaciones clínicas bajo el nombre de Nanotherm [38]. Si bien la idea de hipertermia magnética se concibió en los 60 [39], su uso se ve restringido en gran parte por el daño causado a tejidos sanos [3]. El diseño de nanopartículas que generen calor eficientemente permite disminuir la dosis de material, lo que resulta crítico desde un punto de vista clínico. En los últimos años se estudiaron profundamente los mecanismos físicos de la generación de calor [39–41], se diseñaron nuevos materiales que mejoran su eficiencia [42] y se realizaron múltiples

ensayos clínicos [30].

El número y la diversidad de potenciales aplicaciones de las nanopartículas magnéticas en medicina, resumidas esquemáticamente en la figura 1.2, demuestra el futuro prometedor de un campo de estudio intrínsecamente interdisciplinario donde la ciencia de materiales tiene mucho que aportar.



**Figura 1.2:** Resumen de algunas de las principales aplicaciones de nanopartículas magnéticas en nanomedicina.

Por último, el diseño de nuevos materiales basados en nanopartículas magnéticas puede aportar también avances tecnológicos significativos en áreas como catálisis [4] y telecomunicaciones [43]. En el primer caso gracias a la posibilidad de separación magnética de agentes catalíticos o contaminantes y en el segundo caso gracias a la absorción de microondas propia de las ferritas blandas que puede ajustarse en nanoestructuras de estos materiales, lo que reviste importancia dado el cada vez más amplio rango de frecuencias utilizadas por dispositivos electrónicos modernos.

### 1.3. Motivación, objetivos y estructura de la tesis

El objetivo de esta tesis es el diseño y la fabricación de nuevos materiales nanoestructurados con propiedades físicas sintonizables de interés en grabación magnética, imanes permanentes y aplicaciones biomédicas. La combinación de materiales en nanoestructuras multicomponentes agrega nuevos grados de libertad para el diseño de materiales avanzados. Aquí se fabricaron diversas familias de nanopartículas con es-

estructura *core/shell* con el fin de comprender y manipular los mecanismos físicos que determinan sus propiedades y permiten optimizar su respuesta.

Como se expuso en la sección anterior, el superparamagnetismo consecuencia de la reducción de tamaños impone un límite tecnológico debido a la fluctuación térmica del momento magnético. El acoplamiento en la interfaz de nanopartículas bimagnéticas demostró ser una estrategia eficaz para incrementar su anisotropía efectiva, lo que permitió desplazar el límite superparamagnético a temperaturas más altas [16], diseñar imanes permanentes más eficientes [1] o incrementar la efectividad de la generación de nanopartículas para terapias de hipertermia [42].

Los óxidos de metales de transición son materiales relativamente abundantes y económicos que ofrecen una gran variedad de propiedades físicas [7]. El  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  es un ferrimagneto que, gracias a su elevada anisotropía magnetocristalina, resulta un buen candidato para explorar el control del endurecimiento magnético y el efecto de *exchange-bias*. Otras ferritas que contienen Ni, Zn, Mn o Fe, tienen una menor anisotropía y pueden emplearse para diseñar materiales con propiedades magnéticas específicas. Varios monóxidos como CoO y NiO son, en cambio, antiferromagnéticos. El CoO presenta una gran anisotropía magnetocristalina, por lo que resulta un candidato ideal para estudiar sistemas basados en el acoplamiento en la interfaz. En cambio, el ZnO es un semiconductor diamagnético que presenta propiedades ópticas interesantes como absorción y emisión fotónica en el UV.

Estudios previos realizados en la Div. de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche sobre el sistema de nanopartículas *core/shell* de composición CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> demuestran un incremento de la anisotropía magnética efectiva en comparación con nanopartículas monofásicas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [44]. El origen de tal endurecimiento se evaluó comparando el sistema con otro de tamaño y morfología análogos pero de composición ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a partir de lo que se concluyó que la interacción de intercambio con el núcleo antiferromagnético de CoO predomina sobre posibles efectos de superficie y es responsable del endurecimiento magnético [45].

Las propiedades magnéticas del sistema CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> están gobernadas por las interacciones en la interfaz, por lo que se espera que sean sensibles a los tamaños de las fases. En esta tesis se evaluaron sistemáticamente los efectos de tamaño sobre las propiedades de nanopartículas bimagnéticas de CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en vistas de controlar la anisotropía magnética efectiva y la estabilidad del momento magnético. La comprensión de los métodos de fabricación reviste un papel importante ya que los nuevos procedimientos de la química sintética coloidal [12, 46] no han sido aún parametrizados y las condiciones que gobiernan el control del tamaño, morfología, calidad cristalina y propiedades de la interfaz de sistemas *core/shell* no han sido identificadas exhaustivamente.

En nanopartículas bimagnéticas formadas por un antiferromagneto y un ferro- o



ferrimagneto, la relación entre la anisotropía efectiva del primero y la energía de acoplamiento en la interfaz define el incremento de la anisotropía efectiva pero también la presencia de un campo de *exchange-bias* [8, 47]. En este sentido, el importante aumento de la anisotropía efectiva del sistema de nanopartículas CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y el nulo o despreciable *exchange-bias* registrado en tal sistema, se explicaron teniendo en cuenta un fuerte acoplamiento en la interfaz que predomina frente a la energía de anisotropía del antiferromagneto. Surge entonces el interrogante de cómo manipular el acoplamiento en la interfaz, lo que debería tener importantes consecuencias sobre las propiedades magnéticas. Para ello, en esta tesis, se diseñaron nuevos sistemas de nanopartículas bimagnéticas CoO/ferrita utilizando ferritas mixtas de Ni-Co y de Zn-Co. Tales sistemas se estudiaron con los siguientes objetivos: (i) determinar los efectos de la introducción de Zn<sup>2+</sup>, ión 3d<sup>10</sup> (no magnético), sobre la interacción en la interfaz entre núcleo y recubrimiento y (ii) evaluar los efectos de superficie e interacciones consecuencia de la introducción de Ni<sup>2+</sup>, que, en nanopartículas monofásicas demostró interesantes anomalías asociadas al desorden superficial [48, 49].

El control del tamaño relativo de las fases en nanopartículas *core/shell* es un problema complejo y un estudio detallado de las propiedades de la interfaz en este tipo de sistemas no es trivial. En esta tesis se fabricaron películas delgadas formadas por bicapas de dos ferritas de diferente anisotropía y se varió sistemáticamente el espesor de una de ellas. Tal análisis se realizó con el objetivo de determinar la dependencia del acoplamiento en la interfaz ferrita/ferrita con el espesor y la transición entre acople rígido y *exchange-spring*, planteando un sistema modelo para la optimización de las propiedades de nanopartículas bimagnéticas.

A su vez, la necesidad de incorporar nuevas propiedades a las nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas motivó el diseño de nuevos sistemas *core/shell* bifuncionales. Con el objetivo de obtener un material ópticamente activo y capaz de generar calor en un ensayo de hipertermia de fluido magnético, en este trabajo se fabricaron nanopartículas CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO y se realizó una evaluación preliminar de las funcionalidades del sistema.

En cuanto a la estructura del trabajo, en el capítulo 2 se repasan brevemente los conceptos fundamentales del magnetismo de la materia y se resume el marco teórico del magnetismo en la nanoescala, necesario para la discusión de los resultados, incluyendo algunos de los más recientes avances asociados a nanopartículas bimagnéticas. En el capítulo 3, luego de adentrarse brevemente en algunas generalidades de los métodos de síntesis de nanopartículas, se describen los fundamentos de los métodos coloidales de descomposición térmica asistida por surfactantes y se detallan los materiales y el diseño experimental utilizados para la fabricación de los sistemas estudiados a lo largo de la tesis. En el capítulo 4 se repasan las técnicas de caracterización estructurales, magnéticas y ópticas utilizadas. El capítulo 5 abarca los resultados relativos a nano-

partículas  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en los que se estudian los efectos de la variación del tamaño e interacciones sobre las propiedades magnéticas. En el capítulo 6 se discuten los resultados obtenidos en dos sistemas *core/shell* bimagnéticos donde el núcleo está formado por  $\text{CoO}$  y el recubrimiento por una ferrita mixta de  $\text{Ni-Co}$  o  $\text{Zn-Co}$ . En el capítulo 7 se presenta el estudio del acoplamiento en la interfaz ferrita/ferrita de un sistema de películas delgadas compuestas por bicapas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  donde, al variar el espesor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se observa una transición de un sistema rígidamente acoplado a un sistema de tipo *exchange-spring*. En el capítulo 8 se reporta la evaluación preliminar de un material formado por nanopartículas *core/shell*  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  con capacidad de generar calor frente a la aplicación de un campo magnético alterno de radiofrecuencia y, al mismo tiempo, propiedades ópticas de interés en aplicaciones biomédicas. Finalmente, los resultados se resumen en el capítulo 9, donde se presentan una conclusión general y perspectivas futuras del trabajo realizado.

# Capítulo 2

## Introducción a las nanopartículas magnéticas

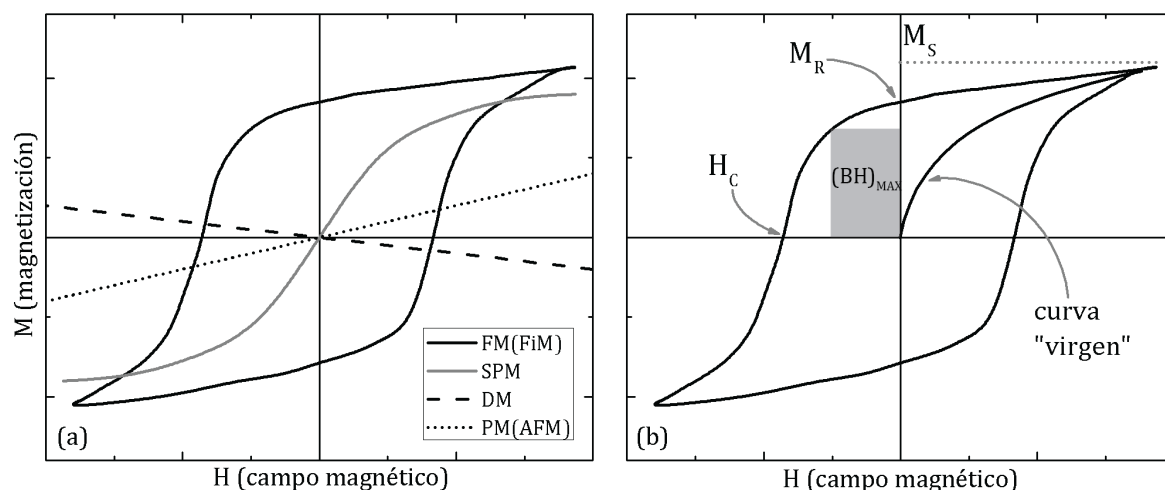
### 2.1. Materiales magnéticos

La presente tesis involucra distintos materiales magnéticos y las interacciones que los gobiernan. En este capítulo se presenta un breve resumen de los principales conceptos básicos con el fin de unificar la nomenclatura; una descripción detallada puede encontrarse en los excelentes libros de texto publicados en el tema [18, 50–54].

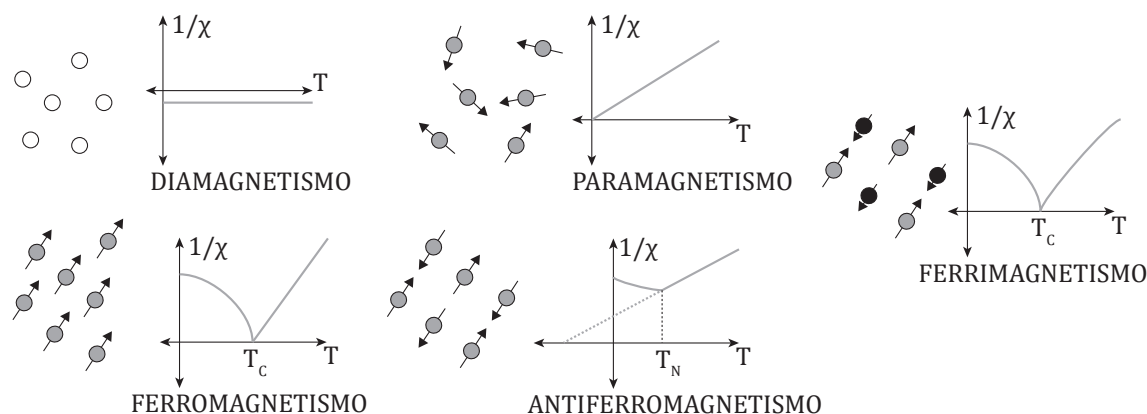
Los materiales magnéticos se clasifican de acuerdo a su magnetización y, especialmente, a la variación de ésta frente al campo magnético aplicado. La cantidad elemental asociada a la magnetización es el *momento magnético* ( $m$ ), originado, a escala atómica, por el espín y el movimiento orbital de los electrones que componen un material:  $m = \gamma(L + g_S S)$  [18], donde  $\gamma$  es el factor giromagnético,  $g_S \sim 2$  (factor- $g$  electrónico),  $L$  y  $S$  representan el momento orbital y de espín respectivamente. Un sólido magnético está compuesto por un gran número de átomos con momentos magnéticos, luego es útil definir la cantidad de magnetización  $M$  como la densidad de momento magnético, promediada en el tiempo, para cierto volumen:  $\delta m = M \delta V$  [18].  $M$  resulta entonces una magnitud vectorial que representa una aproximación para un medio continuo [53]. El concepto se puede extender a la noción macroscópica de magnetización que resulta de la suma vectorial de  $M$  para cada región del material.

$M$  se relaciona al campo aplicado a través de la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) según  $\chi = dM/dH$  (adimensional, aunque también puede expresarse como susceptibilidad másica o volumétrica). Una característica esencial de un material magnético que resume, en gran medida, su aplicación tecnológica es la respuesta de  $M$  frente a la variación de  $H$  (ciclo de histéresis). De esta forma, materiales paramagnéticos (PM) o antiferromagnéticos (AFM) tendrán una  $\chi$  pequeña y positiva, aproximadamente constante frente campos magnéticos típicos. En cambio,  $\chi$  será pequeña y negativa

en materiales diamagnéticos (DM), mientras que en materiales ferromagnéticos (FM) o ferrimagnéticos (FiM),  $\chi$  podrá ser muy elevada y es, en general, fuertemente dependiente del campo. Esto da lugar a curvas de histéresis como las de la figura 2.1a, donde se muestra además, para comparar, el ciclo típico de un material en régimen superparamagnético, descrito en detalle más adelante. La variación de  $\chi$  con la temperatura depende de cada tipo de material, por lo que el estudio experimental de la susceptibilidad magnética constituye la herramienta más importante para caracterizar los distintos tipos de materiales. Esto se esquematiza en la figura 2.2, donde puede apreciarse también que los materiales AFM, FM o FiM tienen una respuesta PM por arriba de cierta temperatura denominada *temperatura de orden*: temperatura de Néel ( $T_N$ ) para un AFM o temperatura de Curie ( $T_C$ ) para un FM(FiM).



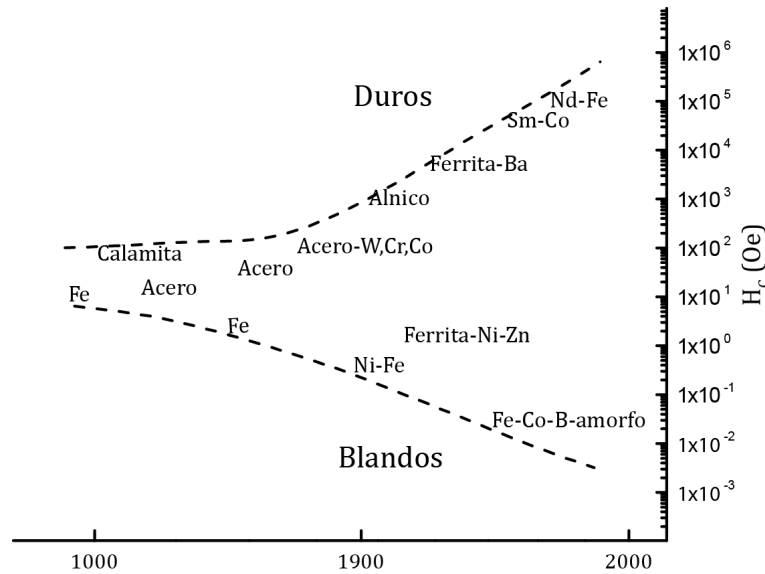
**Figura 2.1:** (a) Esquema de la variación de la magnetización con el campo magnético aplicado para distintos tipos de materiales magnéticos y (b) principales parámetros obtenidos de un ciclo de histéresis. La susceptibilidad de los materiales DM, PM o AFM está exagerada para mayor claridad en el gráfico.



**Figura 2.2:** Esquema de los momentos magnéticos en los principales tipos de materiales magnéticos y la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura. Adaptado de [50].

Más allá del origen del comportamiento histerético, algunas magnitudes importan-

tes a tener en cuenta en una curva de histéresis son: el campo coercitivo ( $H_C$ ), la magnetización de saturación ( $M_S$ ), la magnetización remanente ( $M_R$ ) y la curva de primera imanación o curva "virgen", las que se resumen en la figura 2.1b. En algunos materiales también es usual definir el producto de energía máximo  $(BH)_{MAX}$  definido por el valor de campo para el cual la energía almacenada en el material magnético es máxima, por lo que se utiliza para definir la capacidad de un imán permanente. Una primera clasificación de los materiales que presentan una magnetización espontánea (FM o FiM) es en *duros* (con elevados  $H_C$  y  $M_R$  que confieren un gran  $(BH)_{MAX}$  y *blandos* (con pequeños  $H_C$ ), cuyo origen se remonta a la respuesta magnética de aceros con tales propiedades mecánicas. De esta clasificación se desprende un hecho interesante: mientras que las aleaciones de Fe desarrolladas alrededor del año 1900 permitían fabricar materiales con un  $H_C$  entre 5 y 200 Oe, actualmente la diferencia de coercitividad entre los materiales magnéticos más duros y los más blandos es de alrededor de 8 órdenes de magnitud [18] (véase figura 2.3), lo que acompañó los desarrollos tecnológicos del último siglo y en algunos casos hasta los promovió. Como se verá a lo largo de este capítulo, la nanotecnología juega un rol importante al respecto.



**Figura 2.3:** Dependencia esquemática de la evolución histórica de la coercitividad  $H_C$ . Adaptado de [18].

### 2.1.1. Interacciones en materiales magnéticos

El comportamiento de los distintos tipos de materiales magnéticos está íntimamente relacionado a las interacciones entre los momentos magnéticos que los componen. Las interacciones magnetostáticas están asociadas a los efectos que produce el campo magnético generado por los propios momentos magnéticos sobre los momentos cercanos,

de acuerdo a las ecuaciones de Maxwell. Como la forma de dicho campo es análoga a la de un dipolo eléctrico, es común referirse al momento magnético como *dipolo magnético*. La *energía dipolar* de dos momentos  $m_1$  y  $m_2$  separados una distancia  $r$  está dada por [54]:

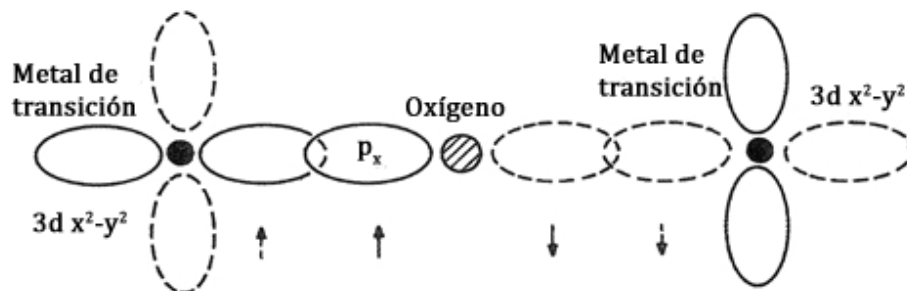
$$E = \frac{1}{r^3} \left( m_1 m_2 - \frac{3}{r^2} (m_1 r)(m_2 r) \right) \quad (2.1)$$

La energía dipolar no es suficiente para explicar el orden magnético de los distintos materiales. De hecho, participa otro tipo de interacción, denominada *interacción de intercambio*, asociada al principio de exclusión de Pauli y a la repulsión coulombiana entre electrones dado el solapamiento de los orbitales atómicos [18]. Heisemberg propuso un modelo donde se introduce un nuevo término de energía, un Hamiltoniano de espín dado por

$$\mathcal{H} = - \sum_{i>j} J_{ij} S_i S_j \quad (2.2)$$

Donde  $J_{ij}$  es la constante de intercambio entre los espines de los sitios  $i$  y  $j$  de una red, a primeros vecinos [18]. El signo de  $J$  indica el tipo de interacción, siendo FM (alineación paralela) para  $J > 0$  y AFM (alineación antiparalela) para  $J < 0$ . El Hamiltoniano permite describir el acoplamiento entre espines atómicos en la aproximación de campo molecular, por lo que la temperatura de orden ( $T_C$  o  $T_N$ ) es proporcional a  $J$ .

Las propiedades observadas en muchos óxidos de metales de transición sugieren la existencia de otro tipo de interacción. En ellos, los orbitales de los iones magnéticos no están directamente solapados sino que se hibridizan con orbitales del oxígeno que transmiten una interacción de *superintercambio*, también descrita por el Hamiltoniano de Heisemberg [18]. El orbital  $p$  del oxígeno, ocupado por dos electrones de espín opuesto puede intercambiar un electrón con los orbitales  $d$  de los cationes adyacentes. La intensidad y el signo de la interacción dependen de la naturaleza de los orbitales de los iones magnéticos, del ángulo M-O-M y de la hibridización entre los orbitales de M y O, lo que resulta en múltiples casos resumidos por las reglas de Goodenough-Kanamori [18]. En la figura 2.4 se esquematiza la interacción en el caso en que los iones  $3d$  y el



**Figura 2.4:** Esquema de la interacción de *superintercambio* entre iones magnéticos mediados por un oxígeno. Adaptado de [51].

oxígeno forman un arreglo colineal, donde la interacción de superintercambio resulta fuertemente AFM.

### 2.1.2. Anisotropía magnética

Un material magnético presenta direcciones preferenciales para la orientación de la magnetización, inducidas por la energía de anisotropía que tiene origen en interacciones microscópicas del material. Mientras el acoplamiento espín-órbita es responsable de la anisotropía magnetocristalina, de superficie y de la magnetostricción, las interacciones dipolares son responsables de la anisotropía de forma. El mapa de barreras de energía define la energía necesaria para llevar la magnetización de una dirección a otra y puede ser sumamente complejo, dando lugar a la existencia de direcciones fáciles, difíciles o intermedias.

La anisotropía magnetocristalina es una propiedad intrínseca del material y se origina en el acoplamiento del momento magnético con la estructura cristalina, manifestándose en la reversión de la magnetización al aplicar un campo magnético a lo largo de distintas direcciones cristalográficas. Al estar estrechamente relacionada a la estructura cristalina, se observan distintos tipos de simetría [18], siendo las uniaxial y cúbica las más relevantes para esta tesis. La energía de anisotropía para el caso uniaxial se describe según:

$$E_{MC}^{uni} = K_0 + K_1(\sin^2\theta) + K_2(\sin^4\theta) \quad (2.3)$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre el eje de anisotropía y el vector magnetización y  $K_1, K_2$  son las constantes de anisotropía a primer y segundo orden; mientras que para el caso de anisotropía cúbica resulta:

$$E_{MC}^{cub} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) \quad (2.4)$$

donde  $\alpha_i$  representan los cosenos directores del vector magnetización respecto a los ejes del cristal.

La anisotropía de forma está relacionada a la diferencia de energía de un material magnetizado en distintas direcciones del espacio debido a la presencia de campos desmagnetizantes (energía magnetostática). La energía de un elipsoide FM con magnetización  $M_S$  está dada por  $E_{MS} = 2\pi V\mathcal{N}M_S^2$  [18], donde  $\mathcal{N}$  es el factor desmagnetizante para la dirección fácil del elipsoide. Se puede definir entonces una constante de anisotropía de forma según:  $K_{SH} = \pi M_S^2(1 - 3\mathcal{N})$  [18], resultando nula para una esfera ( $\mathcal{N} = 1/3$ ). La anisotropía de forma puede ser sumamente importante y deberá prestarse especial atención al estudiar las propiedades de materiales con morfologías particulares como películas delgadas o nanohilos.

Otra fuente de anisotropía tiene origen en la relación de la estructura cristalina y el orden magnético de un material. Al aplicar un campo magnético en cierta dirección de un material se producen distorsiones en la red que afectan su magnetización, efecto conocido como magnetostricción ( $\lambda = \Delta l/l$ ). Este proceso se describe mediante la

energía magnetoelástica resultante de aplicar una tensión de magnitud  $\sigma$  sobre un material FM, imponiendo entonces una anisotropía inducida por tensiones; si  $\lambda_S$  es la magnetostricción de saturación entonces la energía magnetoelástica se puede escribir como  $E_{ME} = -\lambda_S(\sigma/2)(3\cos^2\theta - 1)$  [18] donde  $\theta$  es el ángulo entre la magnetización y el eje de aplicación de la tensión.

En los materiales *bulk* predomina generalmente la anisotropía magnetocristalina o de forma, pero en materiales nanoestructurados la energía magnetoelástica puede ser importante y surgen otro tipo de anisotropías asociadas a la reducción del tamaño: anisotropía de superficie y anisotropía de intercambio. Ambas se describirán en detalle más adelante. Es importante destacar que las múltiples fuentes de anisotropía actúan simultáneamente, particularmente en la nanoescala, por lo que la descripción del proceso de magnetización de un material es muchas veces compleja y terreno fértil para el diseño de nuevos materiales.

### 2.1.3. Dominios y proceso de reversión de la magnetización

La existencia de dominios magnéticos, propuesta por Weiss, permitió explicar la ausencia de magnetización macroscópica en un FM desmagnetizado. La formación de dominios minimiza la energía magnetostática de un material macroscópico (dado que habrá un menor campo disperso) pero implica un aumento de la energía asociada a su existencia. El análisis de la anisotropía magnética y la interacción de intercambio permiten dar una descripción más precisa acerca de la existencia de dominios, mediante la descripción de la región que los separa, las *paredes de dominio*. La interacción de intercambio promueve el acomodamiento paralelo (o antiparalelo) de espines adyacentes, mientras que la energía de anisotropía favorece la alineación de los espines en ciertas direcciones cristalográficas. Entonces, desde el punto de vista de la interacción de intercambio será preferible una pared de dominio infinitamente grande para que la orientación entre dos espines adyacentes sea casi paralela, mientras que desde el punto de vista de la anisotropía será energéticamente más favorable una pared de dominio angosta, de modo que la menor cantidad de espines se alejen de la dirección fácil. A partir de un cálculo sencillo [54] se obtiene que el ancho esperado para una pared de dominio es  $\delta = \pi\sqrt{A/K}$ , donde  $A = 2JS^2/a$  es la constante de rigidez magnética ( $J$  representa la constante de intercambio,  $S$  el valor del espín,  $a$  el parámetro de red del material) y  $K$  la constante de anisotropía.

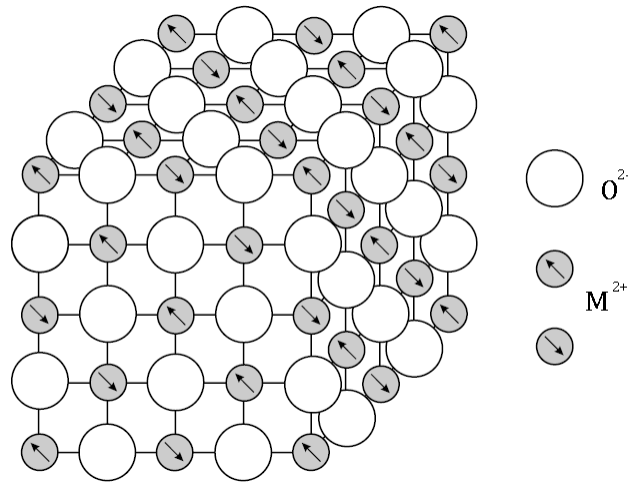
Las paredes de dominio se clasifican de acuerdo al ángulo de la magnetización entre dominios vecinos, por ejemplo 90 o 180° [54]. A su vez, las paredes de dominio de 180° se clasifican en *paredes de Bloch* o *paredes de Néel*. En las primeras, la rotación de la magnetización ocurre en un plano paralelo al plano de la pared, mientras que en las últimas la rotación del vector magnetización ocurre en un plano perpendicular al de la



pared.

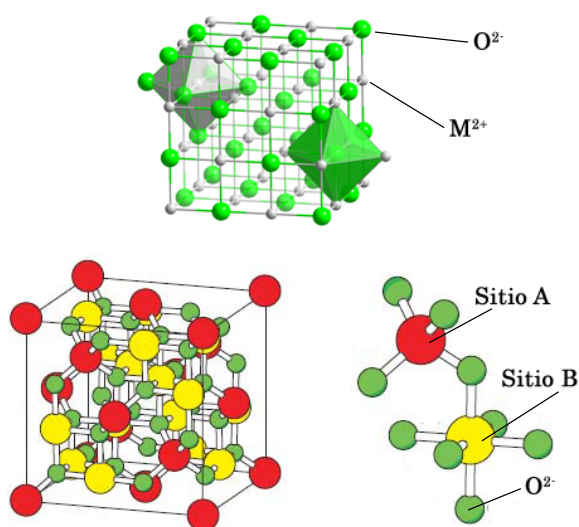
#### 2.1.4. Óxidos de metales de transición: ferritas y monóxidos

En los monóxidos de metales de transición (MO, donde M= Fe, Co, Ni o Mn) con estructura cúbica sal de roca, la interacción magnética predominante es el superintercambio AFM entre los iones M-O-M (que forman un ángulo de  $180^\circ$ ). Como consecuencia, la fase ordenada consiste en planos (111) FM acoplados antiparalelos entre sí, tal como se muestra en la figura 2.5. Además, la intensidad de la interacción, resumida en el valor de  $J$  es máxima para NiO y mínima para MnO, lo que explica las distintas temperaturas de orden que van desde 525 K para NiO hasta 118 K para MnO [52].



**Figura 2.5:** Esquema de los iones magnéticos en la estructura cristalina de algunos monóxidos, como por ejemplo MnO, NiO, CoO y FeO, cuyo orden AFM se explica por el superintercambio. Adaptado de [54].

En particular, el monóxido de cobalto (CoO) o también óxido de cobalto (II) *bulk* cristaliza en una estructura cúbica del grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , con un parámetro de red de 0.426 nm y una densidad de 6.4 g/cm<sup>3</sup>. En la figura 2.6 se muestra un esquema de la estructura cristalina donde puede verse que los iones  $O^{2-}$  forman una red cúbica centrada en las caras (FCC), con los iones  $Co^{2+}$  ocupando sitios intersticiales octaédricos. El CoO es AFM por debajo de  $T_N = 291$  K [18]. A su vez, es un material aislante y presenta una gran anisotropía magnetocristalina que, aunque su valor preciso es aún discutido y en la literatura hay cierta dispersión en los valores reportados, se acepta que supera los  $3 \cdot 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> [55, 56]. A pesar de ello, su estabilidad química es relativa y tiende a oxidarse transformándose, bajo ciertas condiciones, en  $Co_3O_4$ . El material fue históricamente utilizado como agente colorante y, más recientemente, propuesto como *pinning layer* en válvulas de spin, aunque su aplicación está restringida por la  $T_N$  moderada.



**Figura 2.6:** Esquema de la estructura sal de roca para un compuesto MO donde se evidencian la red FCC y los cationes ocupando sitios octaédricos (*arriba*) y esquema de la estructura espinela para un compuesto  $AB_2O_4$  con los respectivos sitios A (tetraédrico) y B (octaédrico) (*abajo*).

Las ferritas son óxidos mixtos de Fe (III) y otro metal de transición y su fórmula general es  $MO \cdot Fe_2O_3$ , donde  $M = Fe, Co, Ni, Zn, Mn$  o  $Mg$ . Cristalizan en una estructura del grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  (espinela), con un parámetro de red y densidad según se indica en la tabla 2.1. En la figura 2.6 se muestra un esquema de la estructura cristalina. Cada celda unidad cuenta con 8 unidades fórmula y un total de 56 iones. Los iones  $O^{2-}$  forman una estructura FCC y los iones metálicos, más pequeños, ocupan los espacios intersticiales que pueden ser tetraédricos (sitios A) u octaédricos (sitios B). No todos los sitios disponibles están ocupados y la forma en que se ocupan define el tipo de espinela. En el mineral *espinela* ( $MgAl_2O_4$ ), de los 64 sitios A disponibles, 8 son ocupados por iones  $Mg^{2+}$  y de los 32 sitios B disponibles, 16 son ocupados por los iones  $Al^{3+}$ . Algunas ferritas tienen esta misma distribución de iones, denominándose ferrita *normal* o *directa*. En cambio, otras ferritas (como la ferrita de Co, Fe o Ni) presentan una estructura espinela *inversa*, en la que los iones divalentes están en los sitios B, mientras que los iones trivalentes están distribuidos equitativamente entre los sitios A y B. En la práctica, y especialmente en sistemas nanoestructurados, es común observar espinelas con un grado de inversión parcial, tal como ocurre típicamente, por ejemplo, en la ferrita de Mn. La teoría de campo molecular aplicada a las ferritas, mediante la consideración de múltiples subredes, permite explicar la variación con la temperatura de la susceptibilidad magnética y las temperaturas de orden [50, 57].

La principal interacción en las ferritas es el superintercambio AFM entre iones A-O-B cuyo ángulo es cercano a  $180^\circ$ , predominando sobre las interacciones A-O-A y B-O-B cuyos ángulos son cercanos a los  $90^\circ$ . La fuerte interacción AB lleva a una estructura FiM donde los momentos magnéticos en los sitios A son paralelos entre sí y antiparalelos a los momentos en los sitios B [51]. En varios casos, el momento

magnético de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se compensa y el momento magnético del material está dado por el momento magnético del ión divalente [50]. A su vez, distintos iones tienen diferente preferencia de ocupación de los sitios cristalográficos. Por ejemplo, la  $M_S$  de la ferrita de Mn-Ni aumenta con pequeños agregados de Zn, que usualmente ocupa el sitio A. Aunque los momentos magnéticos observados experimentalmente difieren de los teóricos, esto permite explicar, al menos como primera aproximación, la  $M_S$  de las principales ferritas. Tales diferencias tienen que ver con dos motivos principales: (i) la contribución del momento orbital al momento magnético del material (especialmente en el caso del  $\text{Co}^{2+}$ ) no tenida en cuenta por la teoría y (ii) la ocurrencia de grados de inversión parcial que afectan la  $M_S$ .

**Tabla 2.1:** Principales propiedades de algunas ferritas a temperatura ambiente. I y N indican una estructura inversa o normal,  $a$  el parámetro de red,  $\delta$  la densidad,  $T_C$  o  $T_N$  la temperatura de orden FiM o AFM,  $M_S$ ,  $K_1$  y  $\rho$  la magnetización de saturación, la constante de anisotropía (cúbica) y la resistividad, respectivamente. Adaptado de [18, 50].

Material	Tipo	$a$ (nm)	$\delta$ (g/cm <sup>3</sup> )	$T_C$ (K)	$M_S$ (emu/g)	$K_1$ (10 <sup>4</sup> erg/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ ( $\Omega m$ )
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	I	0.8396	5.24	860	92	-13	$10^{-1}$
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	I	0.8392	5.29	793	80	290	$10^5$
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	N	0.8440	5.10	$T_N = 9$	—	—	1
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	I	0.8340	5.38	865	50	-7	$10^2$
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	I	0.8520	5.37	575	96	-3	$10^5$

Las consecuencias de variaciones en el grado de inversión motivan diferentes estudios, particularmente en materiales nanoestructurados [58, 59] y permitió la optimización de las propiedades magnéticas de materiales comerciales como los núcleos de ferritas (formados por ferritas mixtas) utilizados en la industria de dispositivos electrónicos. Por otra parte cabe destacar que, a diferencia de otras ferritas, el  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  presenta una gran anisotropía magnetocristalina ( $K_{MC} \sim 2.9 \cdot 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> a temperatura ambiente, alcanzando  $\sim 10 \cdot 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> a 5 K, por lo que suele considerarse un valor de  $\sim 4 \cdot 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> [51]) y un coeficiente de magnetoestricción elevado ( $-590 \cdot 10^{-6}$ ) [60]. La mayoría de las ferritas son materiales cuyos elementos constitutivos se encuentran en abundancia y son termodinámicamente estables, siendo entonces atractivas desde el punto de vista tecnológico.

## 2.2. Nanopartículas magnéticas

Los tamaños de materiales macizos o *bulk* superan largamente las longitudes características de las interacciones que los gobiernan. Por tal motivo, su respuesta magnética depende en gran medida de la formación de dominios magnéticos y del movimiento de las paredes de dominio. En cambio, en la nanoescala, los tamaños se acercan a las longitudes características mencionadas y las propiedades pueden cambiar notablemente,

siendo mucho más sensibles al tamaño de los cristales. La posibilidad de estudiar materiales en el rango de los nanómetros, permitió explorar una nueva área del magnetismo denominada *nanomagnetismo*.

### 2.2.1. Monodominios magnéticos

Al reducir el tamaño de un material magnético, la competencia entre energía de intercambio y anisotropía juega un rol fundamental. De hecho, cuando el tamaño de una partícula es del orden del ancho esperado para una pared de dominio, no es energéticamente favorable la formación de una pared, lo que resulta en un *monodominio magnético*. Un parámetro relacionado al tamaño de la pared de dominio es la longitud de intercambio ( $l_{EX}$ ), es decir la longitud por debajo de la cual la interacción de intercambio predomina frente a los efectos de otras energías involucradas. Ésta depende de la rigidez magnética  $A$  y de  $M_S$  y se puede calcular mediante [61]:

$$l_{EX} = \sqrt{A/(2\pi M_S^2)} \quad (2.5)$$

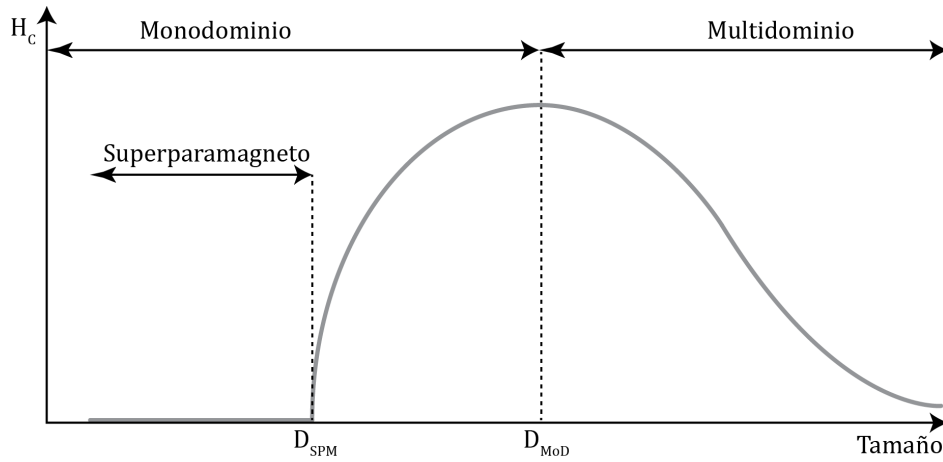
El tamaño crítico de monodominio no es sencillo de calcular en casos específicos debido a que depende de la magnetización de saturación, la geometría de la partícula, las constantes de anisotropías, la rigidez magnética e incluso las constantes elásticas [50]. Distintas aproximaciones se dan en [51] y, por ejemplo, el diámetro máximo para partículas esféricas monodominio ( $D_{MoD}$ ) se puede estimar mediante [62]:

$$D_{MoD} = \frac{72\sqrt{AK}}{M_S^2} \quad (2.6)$$

donde  $A$  y  $K$  representan la constante de rigidez y anisotropía respectivamente. Es decir que, si el tamaño de las nanopartículas es de algunos nanómetros (por debajo de 56 nm para Co o de 38 nm para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [18]), formarán monodominios magnéticos.

Una de las consecuencias más importantes asociadas al concepto de monodominio es la variación del  $H_C$  con el tamaño de partícula. Mientras el tamaño es relativamente grande, el proceso de reversión de la magnetización se da por el movimiento de las paredes de dominio, menos costoso energéticamente que la rotación coherente de la magnetización. Si la partícula tiene dimensiones cercanas a  $D_{MoD}$ , su coercitivo será máximo. Por debajo de tal valor, los mecanismos de reversión pueden ser rotación coherente (dentro del modelo de Stoner-Wohlfarth que se tratará más adelante) u otros más complejos como *curling* o *fanning* [50]. La relajación térmica de la magnetización debido al tamaño reducido hace que el coercitivo disminuya al reducir aún más el tamaño de las partículas. Esto ocurre hasta un tamaño para el cual la energía térmica es suficiente para vencer la energía dada por la anisotropía con lo cual el coercitivo será

nulo ( $D_{SPM}$ ). En tal caso, el momento magnético de la nanopartícula fluctúa térmicamente, como ocurre en un material paramagnético. Para tamaños por debajo de  $D_{SPM}$  no habrá entonces  $H_C$  y se habla de un régimen *superparamagnético* (SPM) debido a la similitud con el paramagnetismo pero con un momento magnético mucho mayor que el de un átomo individual, constituido por la suma de los momentos magnéticos de todos los átomos que forman la partícula. La descripción anterior se resume en el esquema de la figura 2.7.

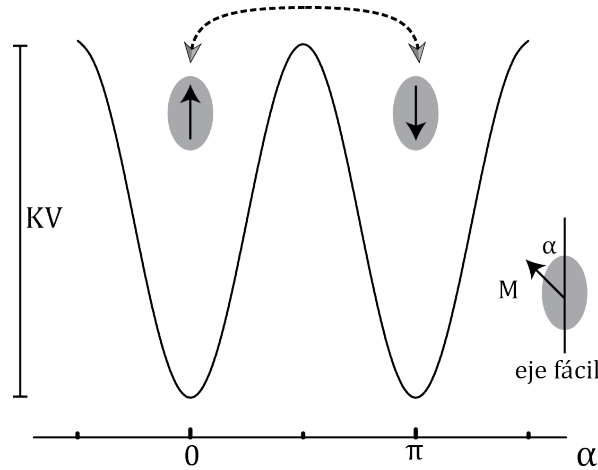


**Figura 2.7:** Dependencia esquemática del campo coercitivo ( $H_C$ ) con el tamaño de partícula.

### 2.2.2. Superparamagnetismo

Debajo de la temperatura de orden magnético, partículas con un diámetro menor que  $D_{MoD}$  presentan un momento magnético de algunos miles de  $\mu_B$  denominado *supermomento* o *macroespín*. En general, defectos o diferencias en las formas de las partículas promueven una anisotropía de tipo uniaxial [63] y por lo tanto las nanopartículas suelen presentar un eje de fácil magnetización. En el modelo más sencillo, se considera un conjunto de nanopartículas FM monodominio, de volumen  $V$ , con anisotropía uniaxial y cuyos ejes fáciles se encuentran alineados. Luego, la energía del sistema resulta  $E = KV\sin^2\alpha$ , donde  $\alpha$  es el ángulo entre el eje fácil y la magnetización. En esta situación existe una barrera de energía  $\Delta E = KV$  que separa dos mínimos correspondientes a  $\alpha = 0$  y  $\alpha = \pi$  (magnetización paralela o antiparalela al eje fácil), tal como se ilustra en la figura 2.8.

Originalmente Néel propuso que si el volumen de la partícula es suficientemente pequeño, entonces existe una probabilidad no nula de invertir su momento magnético debido a las fluctuaciones térmicas. Según la relación entre la energía térmica y la propia barrera, la magnetización fluctúa entre los dos estados posibles con una frecuencia dada



**Figura 2.8:** Dependencia esquemática de la energía de anisotropía en función de  $\alpha$ , ángulo entre el eje fácil y la magnetización.

por  $f = 1/\tau$  de acuerdo a la ley de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{KV/k_B T} \quad (2.7)$$

donde  $\tau_0$  es el tiempo de relajación característico del sistema cuyo valor para el caso de un sistema FM es de  $\tau_0 \sim 10^{-10}$  s. Observar un sistema fluctuando entre los dos estados o en cierto estado particular va a depender del tiempo de medición,  $\tau_m$ . Si  $\tau \ll \tau_m$ , el momento magnético relaja mucho más rápido de lo que es registrado experimentalmente por lo que se observará un comportamiento SPM donde el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico. Para un  $\tau_m$  fijo, existe un valor de  $T$  para el cual  $\tau \cong \tau_m$ , y por debajo del cual se observa un estado de no-equilibrio termodinámico donde el sistema se encuentra *bloqueado*. Tal temperatura se denomina *temperatura de bloqueo* ( $T_B$ ) y cumple entonces:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \quad (2.8)$$

La  $T_B$  registrada experimentalmente dependerá entonces del tiempo de medición del dispositivo utilizado. Experimentos típicos de magnetometría DC (por ejemplo SQUID o VSM, descritos en la sección 4.2) tienen un  $\tau_m$  del orden de 100 s, un magnetómetro AC permite variar  $\tau_m$  entre aproximadamente  $10^{-4}$  y 1 s mientras que un espectrómetro Mössbauer tiene un tiempo de medición asociado mucho más pequeño, del orden de  $10^{-8}$  s. Por otra parte, la ecuación 2.8 revela que  $T_B$  es proporcional a  $K$  y  $V$  por lo que partículas de mayor tamaño o mayor anisotropía tendrán una temperatura de bloqueo mayor. Además, dada la distribución de tamaños resultante de los métodos de fabricación de nanopartículas existirá también una distribución de  $T_B$ , representada por  $f(T_B)$ . Dado que  $T_B$  depende, a través del volumen, del cubo del diámetro de la

partícula, la dispersión de tamaños es generalmente la principal responsable de  $f(T_B)$ , aunque la distribución de anisotropías debido, por ejemplo, a variaciones en la forma de los cristales afecta también  $f(T_B)$ .

Suponiendo la rotación coherente de los momentos magnéticos dentro de las nanopartículas, se puede describir la dependencia de la magnetización con el campo aplicado mediante un tratamiento análogo a un conjunto de iones PM, pero con un momento magnético varios órdenes de magnitud mayor [64]. La magnetización, referida a la magnetización de saturación  $M_0$ , está dada por la función de Langevin:

$$\frac{M}{M_0} = \coth\left(\frac{mH}{k_B T}\right) - \left(\frac{mH}{k_B T}\right)^{-1} = \mathcal{L}\left(\frac{mH}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

donde  $m$  es el valor del supermomento,  $H$  el campo aplicado,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. De esta expresión se desprende que los ciclos de histéresis de un sistema SPM ideal se superponen al graficarse en función de la relación  $H/T$ , estrategia usualmente utilizada para identificar un comportamiento SPM. A su vez, la dispersión de partículas afecta la ecuación 2.9 y una alternativa consiste en considerar una distribución de momentos magnéticos  $f(m)$  por lo que la magnetización puede escribirse como:

$$M = \int_0^\infty m \mathcal{L}\left(\frac{mH}{k_B T}\right) f(m) dm \quad (2.10)$$

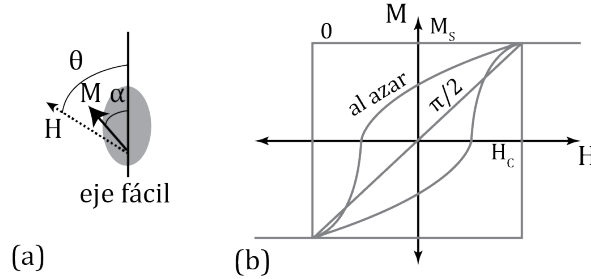
La ecuación 2.10 permite ajustar mediciones usuales de magnetización para estimar el momento magnético de cada nanopartícula o la propia distribución de momentos y volúmenes.

Al aplicar un campo magnético a un conjunto de partículas idénticas, monodominio y no-interactuantes, la barrera de energía se ve modificada pues aparece un término de energía potencial (energía Zeeman) debido al torque que ejerce el campo magnético sobre la magnetización de la partícula. La energía libre es, en este caso:

$$E = KV \sin^2 \alpha - HM_S \cos(\theta - \alpha) \quad (2.11)$$

donde  $\alpha$  y  $\theta$  corresponden a los ángulos entre la magnetización y el eje fácil y entre el campo y el eje fácil, respectivamente. Minimizando la energía, de la ecuación 2.11 se obtiene la solución propuesta por Stoner y Wohlfarth [65]. La solución es exacta en el caso en que el campo se aplique en la dirección  $\theta = 0$  ( $\theta = \pi$ ) o  $\theta = \pi/2$ . En el primer caso se obtiene un ciclo de histéresis rectangular con un  $H_C = 2K/M_S$ , mientras que en el segundo se obtiene un ciclo lineal sin histéresis hasta el valor de  $2K/M_S$ , donde satura. Simulaciones permiten predecir que aplicando un campo con ángulos entre 0 y  $\pi/2$  se obtienen soluciones intermedias. Un resultado importante se desprende del caso en que los ejes del conjunto de partículas están alineados al azar, para el cual resulta

un  $H_C = 0.96K/M_S$  y una  $M_R/M_S = 0.5$ , tal como se ilustra en la figura 2.9. El caso



**Figura 2.9:** (a) Esquema de una nanopartícula y el ángulo entre su magnetización y el eje fácil ( $\alpha$ ) y entre el campo aplicado y el eje fácil ( $\theta$ ) y (b) dependencia esquemática de la magnetización en función del campo para  $\theta = 0, \pi/2$  o al azar según la teoría de Stoner-Wohlfarth.

de anisotropía cúbica es más complejo y mediante simulaciones se demostró que para ejes distribuidos al azar  $H_C = 0.63K/M_S$  y  $H_C = 0.37K/M_S$  para  $K_1 > 0$  y  $K_1 < 0$  respectivamente, mientras que  $M_R/M_S = 0.831$  y  $M_R/M_S = 0.865$  para  $K_1 > 0$  y  $K_1 < 0$  respectivamente [66].

La barrera de energía  $\Delta E$  es un parámetro esencial para el estudio de materiales magnéticos basados en nanopartículas. De hecho, los experimentos de caracterización magnética tienen como objetivo ponerla en evidencia, ya sea variando la temperatura (y en consecuencia la frecuencia de saltos a través de la barrera), ya sea por la aplicación de un campo magnético que la afecta hasta eliminarla. En el caso de nanopartículas no-interactuantes con sus ejes fáciles alineados, siguiendo el modelo de Stoner-Wohlfarth, la barrera de energía depende del campo aplicado según [67]:

$$\Delta E = KV \left( 1 - \frac{H}{2K/M_S} \right)^2 \quad (2.12)$$

donde  $K$  es la anisotropía efectiva del sistema. De la ecuación 2.12 puede obtenerse también el  $H_C$ , es decir el valor del campo para el cual se elimina la barrera, que dependerá de la temperatura según [67]:

$$H_C = H_0(1 - \sqrt{T/T_B}) \quad (2.13)$$

donde  $T_B$  es la temperatura de bloqueo y  $H_0$  es la coercitividad a  $T=0$  dada por  $H_0 = \eta(2K/M_S)$ , con  $\eta$  una constante que cumple:  $\eta = 1$  para ejes fáciles alineados y  $\eta = 0.48$  para ejes fáciles al azar.



### 2.2.3. Protocolos experimentales para la caracterización de nanopartículas magnéticas

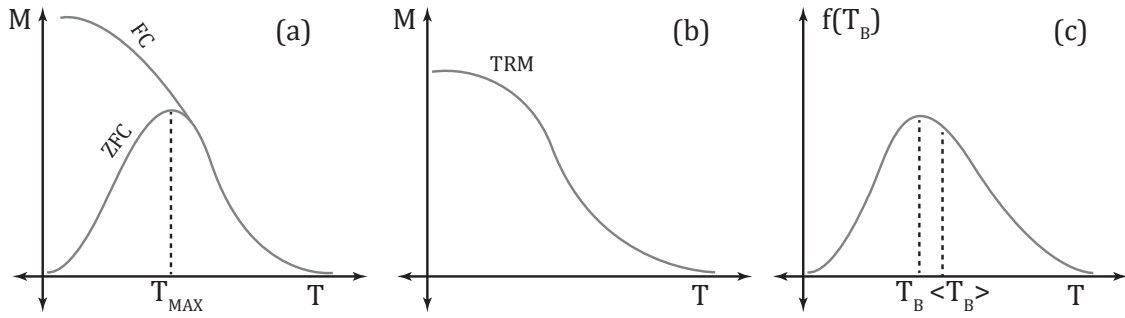
Los experimentos típicos para estudiar la relajación del momento magnético de nanopartículas (relajación de Néel) consisten en la medición de la magnetización en función de la temperatura o del campo.  $\tau_m$  dependerá del magnetómetro utilizado, lo que definirá la observación del sistema en equilibrio termodinámico o no. En equilibrio termodinámico ( $\tau < \tau_m$ ), se observará el sistema en régimen SPM. Luego, la variación de  $M$  con  $H$  se puede describir mediante la ecuación de Langevin introducida en la sección anterior y la variación de  $M$  con  $T$  mediante la ley de Curie aplicada a los supermomentos. Como  $\tau$  aumenta al disminuir la temperatura, por debajo de la  $T_B$  el sistema entra en un régimen de no-equilibrio donde  $\tau > \tau_m$ . En este caso, la variación de  $M$  y  $H$  puede presentar histéresis, tal como se desprende del análisis de Stoner-Wohlfarth y la variación de  $M$  frente a la temperatura dependerá de la historia magnética del material.

Un protocolo de medición consiste en enfriar el sistema, sin campo aplicado, desde el régimen SPM ( $T > T_B$ ) hasta una temperatura por debajo de  $T_B$  y luego colocar un pequeño campo magnético (de algunas decenas de Oe, para no modificar significativamente la barrera de energía) y medir el valor de  $M$  al calentar el sistema (curva ZFC o *zero-field-cooled*). A continuación se mide (manteniendo el campo aplicado)  $M$  al disminuir la temperatura por debajo de  $T_B$  (curva FC o *field-cooled*).

La forma típica de una curva experimental ZFC-FC se esquematiza en la figura 2.10a. La curva ZFC parte de una  $M$  pequeña, ya que el sistema fue preparado a  $H = 0$  y el momento magnético se encuentra en un régimen bloqueado con los supermomentos orientados al azar, cancelándose. Al aumentar la temperatura,  $M$  se incrementa conforme las partículas más pequeñas (con menor energía de barrera) logran invertir su magnetización y orientarse con el campo. A medida que la mayoría de las partículas atraviesan este proceso se observa un máximo en la magnetización luego del cual ésta disminuye siguiendo una ley de Curie. Luego, la curva ZFC será reversible desde la  $T_B$  de las partículas más grandes. En la curva FC, al disminuir la temperatura con  $H \neq 0$ , los momentos magnéticos bloquean pero orientados en la dirección del campo, viéndose entonces incrementada la magnetización.

Una alternativa al protocolo ZFC-FC consiste en enfriar con  $H \neq 0$  el sistema hasta una temperatura inferior a  $T_B$ , luego apagar el campo y registrar la variación de la magnetización al incrementar la temperatura por arriba de  $T_B$  (curva TRM o *thermo-remanent-magnetization*). Si bien otras alternativas fueron propuestas y pueden ser útiles en análisis específicos, no aportan ventajas significativas para una caracterización de rutina.

A partir de la dependencia de la magnetización con la temperatura se puede estimar



**Figura 2.10:** Esquema de experimentos de variación de la magnetización frente a la temperatura: (a) protocolo ZFC-FC, (b) protocolo TRM y (c) distribución de temperaturas de bloqueo obtenida a partir de las curvas ZFC-FC o TRM.

la distribución de energías de barrera según [64, 67]:

$$f(T_B) = \frac{1}{T} \frac{d(M_{ZFC} - M_{FC})}{dT} \quad (2.14)$$

o, alternativamente:

$$f(T_B) = -\frac{1}{T} \frac{dM_{TRM}}{dT} \quad (2.15)$$

$f(T_B)$  se ajusta, en general, con una distribución lognormal o normal de la que pueden extraerse la media o la mediana (como se indica en la figura 2.10).

Una distribución lognormal para una variable  $x$  está regida por la ecuación:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma x} e^{\frac{-\ln^2(x/x_0)}{2\sigma^2}} \quad (2.16)$$

donde  $x_0$  representa la mediana y  $\sigma$  su dispersión. La media de  $x$  se puede calcular mediante  $\langle x \rangle = x_0 e^{\sigma^2/2}$  y su desvío estándar según  $\sigma_x = \langle x \rangle \sqrt{e^{\sigma^2} - 1}$ .

En cambio, si  $x$  tiene una distribución normal sigue la ecuación:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{\frac{-(x - x_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.17)$$

donde  $x_0$  es la mediana (o media) y  $\sigma$  el desvío estándar.

## 2.2.4. Efectos de superficie

La mayor relación superficie/volumen producto de la reducción de tamaño tiene consecuencias importantes en las propiedades magnéticas de nanopartículas. En la superficie, los átomos pierden su simetría cristalográfica por la reducción del número de coordinación y su entorno cristalino es diferente al de los átomos interiores del material. Como resultado, la interacción de intercambio puede llevar a frustración y a

un mayor grado de desorden.

Uno de los efectos de superficie más importantes y mejor estudiados es el incremento de la anisotropía efectiva debido a la anisotropía de superficie según  $K_{ef} = K_V + (S/V)K_S$ , donde  $K_V$  es la anisotropía volumétrica,  $S$  la superficie,  $V$  el volumen del material y  $K_S$  una constante que refleja la contribución de la superficie [68]. Para nanopartículas esféricas  $S/V = 6/D$ , donde  $D$  es el diámetro, mientras que para películas delgadas  $S/V = 2/t$ , donde  $t$  es el espesor de la película. Valores típicos de  $K_S$  son del orden de  $10^{-2}$  erg/cm<sup>2</sup> [69, 70]; luego, para que la anisotropía efectiva del material esté gobernada por la superficie, es condición que la anisotropía magnetocristalina no sea demasiado grande. El acoplamiento frustrado en la superficie es, en general, causante de la disminución de  $M_S$  como se registró experimentalmente en numerosos trabajos, tanto en nanopartículas como en películas delgadas [43, 71, 72], lo que lleva a interpretar el comportamiento de muchos sistemas considerando una *capa magnética muerta*. A pesar de ello, en algunos sistemas FiM o AFM se sugirió que la misma frustración lleva a un incremento de la magnetización debido a momentos magnéticos descompensados en la superficie o incluso a la presencia de defectos en el material, más relevantes al disminuir el tamaño [73, 74].

Se reportó que efectos de superficie explican la observación de múltiples procesos de reversión, manifestados en ciclos de histéresis no convencionales [72, 75], cuyo origen es difícil de discriminar de otros efectos relacionados a la interfaz en materiales multicomponentes. El desorden y la interacción frustrada de los espines en la interfaz es también responsable de la observación de procesos de relajación tipo *spin-glass* que se discutirán brevemente más adelante. Otro efecto de superficie con consecuencias sobre las propiedades magnéticas es la distorsión de la estructura cristalina (estrechamiento o alargamiento del parámetro de red). En películas delgadas, por ejemplo, la anisotropía magnética se ve influenciada por el *mismatch* de la estructura con el sustrato [76]. En trabajos recientes se propuso, por ejemplo, controlar la anisotropía mediante la coordinación de distintas moléculas en la superficie de partículas nanométricas de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  [77]. Por último, la superficie de nanopartículas que no son estables termodinámicamente puede sufrir transformaciones químicas debido a su mayor reactividad. En nanopartículas pequeñas, debido a la elevada relación superficie-volumen, cambios químicos en la superficie son responsables de variaciones importantes de las propiedades magnéticas, incluyendo algunos efectos de interfaz que se tratarán a continuación.

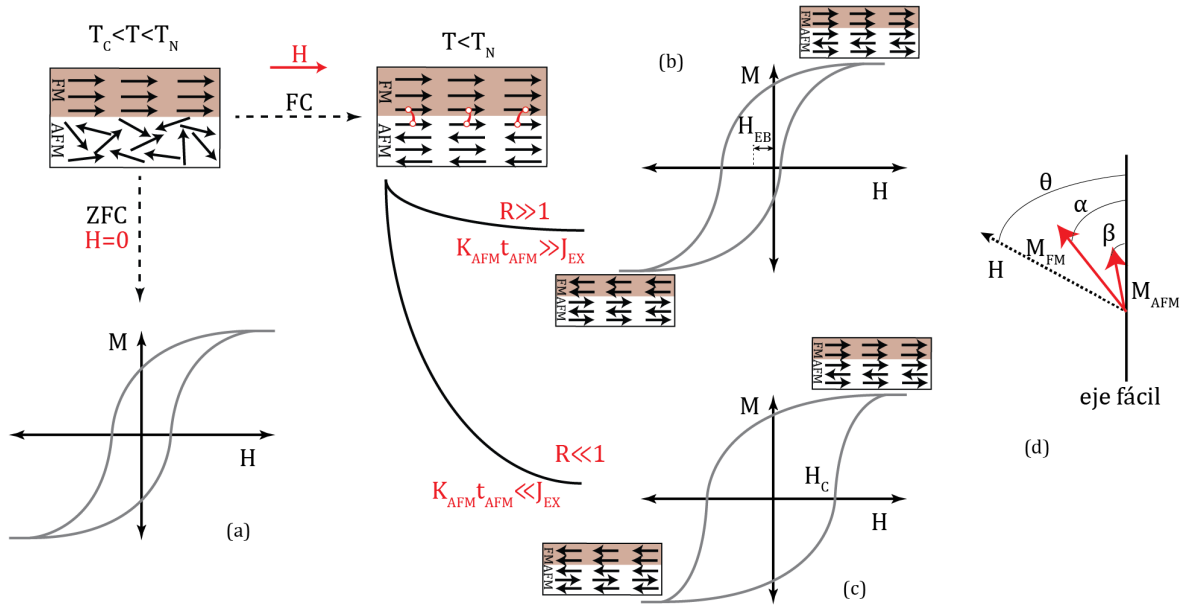
### 2.2.5. Anisotropía de intercambio y *exchange-bias*

El estudio de las propiedades magnéticas de pequeñas partículas de Co ( $T_C=1390$  K) cuya superficie había sido oxidada a CoO ( $T_N=291$  K) llevó a Meiklejohn y Bean a proponer un nuevo tipo de anisotropía que se denominó *anisotropía de intercambio*

[8]. Ésta es *unidireccional* y se manifiesta mediante anomalías en los ciclos de histéresis medidos luego de enfriar un material con un campo magnético aplicado desde temperaturas por arriba de la  $T_N$ . La característica más importante es un corrimiento del ciclo hacia valores negativos en el eje del campo aplicado, cuyo valor se denomina *exchange-bias* ( $H_{EB}$ ), aunque también se observaron desplazamientos verticales, corrimientos positivos o asimetrías en la forma de las curvas [78]. La anisotropía de intercambio es un fenómeno de interfaz que se debe al acoplamiento entre dos materiales, en general uno FM y otro AFM, aunque también se estudió en sistemas que involucran materiales FiM.

El origen físico de la anisotropía unidireccional y del *exchange-bias* se asocia normalmente a la interacción de intercambio entre los espines de los dos materiales que forman la interfaz, aunque sus características microscópicas son todavía ampliamente discutidas [78–80]. Una interpretación sencilla consiste en describir el alineamiento de los espines que forman la interfaz de un material AFM y otro FM ( $T_C > T_N$ ) frente al enfriamiento del sistema en presencia, o no, de un campo magnético externo. Si se enfría el sistema a  $H = 0$  desde una temperatura entre  $T_N$  y  $T_C$  (panel (a) de la figura 2.11), no se esperan corrimientos en el ciclo de histéresis ya que no se está privilegiando ninguna dirección en la interfaz. En cambio, al medir el ciclo luego de enfriar al sistema con campo aplicado (paneles (b) y (c) de la figura 2.11), los espines del AFM se alinean con el campo debido al acoplamiento con el FM en la interfaz, generándose una dirección preferencial (en la figura se supone un acoplamiento paralelo entre AFM y FM). Existen dos situaciones extremas donde la configuración de espines se puede interpretar intuitivamente. Si la energía de anisotropía del AFM es suficientemente grande, predomina sobre la energía de acoplamiento en la interfaz, y se espera un AFM rígido, cuyos espines no se revierten durante un ciclo de histéresis. En este caso, suponiendo un acoplamiento paralelo en la interfaz, debido al torque ejercido por los espines del AFM va a requerirse más campo para orientar al FM en la dirección opuesta a la del campo FC, lo que se traduce en un ciclo de histéresis desplazado hacia valores negativos de campo (panel (b) de la figura). Por otra parte, si el acoplamiento en la interfaz predomina sobre la energía de anisotropía del AFM la situación es diferente. En este caso va a ser energéticamente favorable que los espines de la interfaz mantengan su orientación paralela. Luego, al revertir el campo, los espines del AFM se revierten, arrastrados por la rotación de los espines del FM. La energía adicional necesaria para rotar los espines del AFM se traduce en una mayor coercitividad, como se aprecia en el panel (c) de la figura. Si bien la imagen microscópica de la configuración de espines en la interfaz permite una aproximación al fenómeno, en los sistemas reales se observan generalmente ambos efectos de manera simultánea [47].

La primera interpretación formal se dio en la publicación original [8], donde se propone un modelo fenomenológico que explica el corrimiento y el aumento de la



**Figura 2.11:** (a) Esquema de la magnetización del AFM y FM frente a la aplicación de un campo magnético (b) Ciclos de histéresis ZFC y FC según los casos extremos de  $R \gg 1$  (arriba) y  $R \ll 1$  (abajo).

anisotropía observados en los ciclos de histéresis. Los exhaustivos estudios teóricos posteriores se resumen en distintos trabajos recientes [47, 78–81], la mayoría de ellos orientados a estudios experimentales y teóricos en películas delgadas. En el marco del modelo de Meiklejohn y Bean se consideran dos películas delgadas en contacto, una FM y otra AFM, ambas monodominio donde el FM rota coherentemente y la interfaz entre ambas no tiene defectos, aunque sí espines descompensados en el AFM. Además, los ejes fáciles del FM y AFM se consideran paralelos en la dirección del plano de la película. Según tales suposiciones la energía del sistema se puede escribir como

$$E = -HM_{FM}t_{FM}\cos(\theta - \alpha) - HM_{AFM}t_{AFM}\cos(\theta - \beta) + K_{FM}t_{FM}\sin^2\alpha + K_{AFM}t_{AFM}\sin^2\beta - J_{EX}\cos(\beta - \alpha) \quad (2.18)$$

donde  $H$  es el campo aplicado  $M_i$  la magnetización de saturación de cada fase,  $J_{EX}$  la constante de interacción en la interfaz y  $\theta$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  los ángulos entre  $H$  y el eje fácil, entre  $M_{FM}$  y el eje fácil y entre  $M_{AFM}$  y el eje fácil, respectivamente (véase figura 2.11d). Al minimizar la energía en función de los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  (como puede verse, por ejemplo, en [78]), se obtiene que las características de la curva de histéresis dependen de la relación entre la anisotropía del AFM y la intensidad de la interacción en la interfaz:  $R = K_{AFM}t_{AFM}/J_{EX}$ . En el caso extremo donde  $R \gg 1$ , se espera un corrimiento del ciclo dado por  $H_{EB} = -J_{EX}/(M_{FM}t_{FM})$  y un  $H_C = 2K_{FM}/M_{FM}$  (equivalente al del material FM desacoplado). En cambio, para  $R \ll 1$ , no se espera corrimiento del ciclo, aunque sí un aumento de la coercitividad, según  $H_C = 2(K_{AFM}t_{AFM} +$

$K_{FM}t_{FM})/(M_{AFM}t_{AFM} + M_{FM}t_{FM})$ , expresión que muchas veces puede aproximarse mediante  $H_C = 2K_{AFM}t_{AFM}/(M_{FM}t_{FM})$  pues suele ocurrir que  $K_{AFM} \gg K_{FM}$  y  $M_{AFM} \ll M_{FM}$ . Simulaciones numéricas muestran que para valores de  $R$  apenas por debajo de 1 no se observa  $H_{EB}$  y  $H_C$  resulta fuertemente dependiente de  $R$  [78].

Es importante destacar algunas cuestiones que se desprenden del modelo descripto y de estudios posteriores:

- Los valores de  $H_{EB}$  medidos experimentalmente son mucho menores que los esperados por el modelo, teniendo en cuenta los valores de  $J_{EX}$  esperados para la interfaz.
- $H_{EB}$  es proporcional a la inversa del espesor del FM, lo que resalta que el acoplamiento de intercambio es un fenómeno de interfaz.
- Si bien los principales parámetros no dependen explícitamente de  $t_{AFM}$ , los experimentos indican que para un AFM grueso,  $H_{EB}$  es independiente de  $t_{AFM}$ , mientras que para pequeños espesores debe tenerse en cuenta que se modifica  $R$  (al reducirse la energía de anisotropía del AFM), por lo que puede dejar de observarse  $H_{EB}$ . Esto se resume en un espesor crítico  $t_{AFM}^{cr} = J_{EX}/K_{AFM}$  [82].
- Una situación equivalente a la reducción de espesores del AFM se registra a temperaturas cercanas a  $T_N$  pues  $K_{AFM}$  cae abruptamente, modificando también  $R$  [82].
- Para comparar distintos sistemas suele plantearse la energía de acoplamiento en la interfaz según:

$$E = H_{EB}M_S V_{FM} \quad (2.19)$$

Modelos posteriores, siempre desde el punto de vista de bicapas AFM/FM en películas delgadas, son los modelos de *random field*, Mauri y *domain state*. En el primero, Malozemoff propuso que la rugosidad química o la interdifusión en la interfaz causan variaciones en la energía de intercambio en la interfaz, las que llevan a la existencia de dominios magnéticos en el FM y permiten explicar la diferencia entre los  $H_{EB}$  observados y los teóricos [83]. Mauri *et al.* propusieron la formación de una pared de dominio paralela a la interfaz en el AFM como factor limitante del  $H_{EB}$ , más allá del valor de  $J_{EX}$  [84]. Por otra parte, el modelo de *domain state* plantea la existencia de dominios en el AFM y cómo éstos influyen en el *exchange-bias*, presentando evidencias experimentales (utilizando AFM diluidos) [85] y teóricas [86]. Posteriores investigaciones se concentraron en refinar los modelos anteriores, intentando explicar los cambios en  $H_C$ , evidentes en muchos trabajos experimentales [78]. Por ejemplo, Kim y Stamps extendieron el enfoque de Mauri, al proponer una pared de dominio parcial en la interfaz

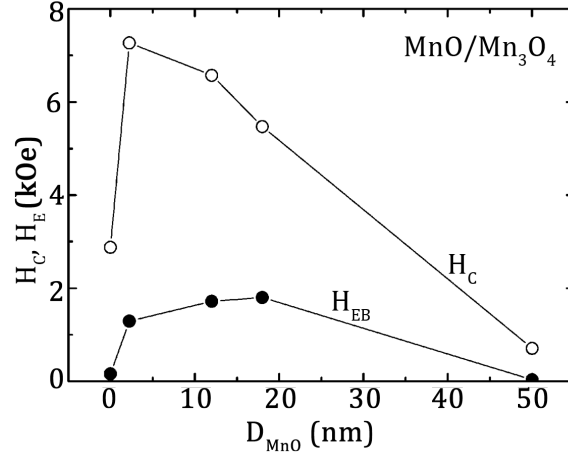
[80]. Por último, para superar las dificultades encontradas al interpretar la variación simultánea de  $H_{EB}$  y  $H_C$  en distintos sistemas se contempló también la existencia de una interfaz desordenada, similar a un *spin-glass*. Según este enfoque, los espines del AFM pueden ser de dos tipos: espines de menor anisotropía local que contribuyen al  $H_C$  y espines anclados no-compensados que son responsables del  $H_{EB}$ . Tal hipótesis se puede interpretar desde un punto de vista químico donde la interdifusión o inhomogeneidades en la interfaz son responsables de los estados distintos para los espines del AFM [78].

### 2.2.6. Nanopartículas *core/shell* bimagnéticas

El gran número de trabajos dedicados al estudio experimental del *exchange-bias* y fenómenos relacionados y los distintos modelos propuestos se ocupan fundamentalmente del estudio de bicapas y películas delgadas, a pesar de que el fenómeno fue originalmente descubierto en nanopartículas. Recientemente, el interés por la anisotropía de intercambio en sistemas de nanopartículas recobró importancia desde el punto de vista del control de la anisotropía magnética efectiva, lo que podría contribuir al diseño de imanes permanentes más eficientes o a superar el límite superparamagnético en vistas de nuevos medios de grabación de datos [47].

Estudios experimentales en nanopartículas bimagnéticas fueron realizados inicialmente en nanopartículas *core/shell* de tipo FM/AFM M/ $M_xO_y$  (M=Fe, Co, Ni), donde el AFM se obtiene al modificar químicamente la superficie de nanopartículas metálicas mediante molienda mecánica o tratamientos térmicos bajo atmósfera controlada [47]. Por ejemplo, en el sistema Co/CoO se obtuvieron los mayores  $H_{EB}$  conocidos para nanopartículas, del orden de 10 kOe. En los últimos años, como consecuencia del desarrollo de nuevos métodos de síntesis, comenzaron a estudiarse sistemas multicomponentes más complejos entre los que pueden mencionarse partículas FM embebidas en una matriz AFM [47], sistemas AFM/FM(FiM) *invertidos* (donde el FM-FiM recubre un núcleo AFM y  $T_C > T_N$ ) o sistemas AFM/FM(FiM) *doblemente invertidos* (donde además se verifica que  $T_C < T_N$ ). Un ejemplo destacado es el de nanopartículas MnO/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sistema *core/shell* doblemente invertido) [87, 88], para las que se demostraron variaciones complejas del *exchange-bias* y de la coercitividad con el tamaño del núcleo AFM (véase figura 2.12), que involucran distintos mecanismos. En otros trabajos se demostró que una oxidación controlada permite sintonizar el  $H_{EB}$  en nanopartículas FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [89], sistema para el cual también se observaron ciclos no convencionales con desplazamientos verticales asociados a espines descompensados en la interfaz [90]. Los nuevos métodos de síntesis permitieron también realizar estudios sistemáticos en nanopartículas FiM/AFM variando, por ejemplo, el espesor del recubrimiento. En nanopartículas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO, Liu *et al.* mostraron un fuerte aumento del

$H_C$  al reducir el espesor del recubrimiento, que coincide con una abrupta caída del  $H_{EB}$  [91], y lo atribuyen a la posible difusión de  $\text{Co}^{2+}$  que llevaría a la formación de una fase intermedia.



**Figura 2.12:** Variación del  $H_{EB}$  y del  $H_C$  con el diámetro del núcleo AFM en nanopartículas  $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Adaptado de [87].

Aún no fue establecida una interpretación general que contemple la variedad de resultados publicados al respecto en nanopartículas bimagnéticas. A pesar de que existen similitudes entre los sistemas *core/shell* y bicapas en películas delgadas, es esperable que las reducidas dimensiones de los primeros afecten los fenómenos relacionados al *exchange-bias* [92], debido, por ejemplo, a la anisotropía de superficie, a la mayor relación  $S/V$ , a la relajación superparamagnética o a las interacciones en el material. Además, sistemas basados en nanopartículas están sujetos a una distribución de tamaños y de formas lo que lleva necesariamente a mayor dispersión en los campos de reversión [47]. Esto, en la práctica, se manifiesta en dependencias más suaves de la mayoría de las variables estudiadas y dificultades en identificar experimentalmente los parámetros que definen del fenómeno. De todas formas, la idea general y el modelo fenomenológico descrito en la sección anterior pueden considerarse válidos. Luego, la energía asociada al *exchange-bias* en la interfaz de partículas FM/AFM de acuerdo a la ecuación 2.19, resulta dependiente del diámetro del FM ( $d_{FM}$ ) según:

$$E = H_{EB} M_S d_{FM} / 6 \quad (2.20)$$

Por otra parte, simulaciones mediante Monte-Carlo o desde un enfoque micro-magnético permitieron estimar el comportamiento de cantidades medibles experimentalmente como la magnetización, el  $H_C$  o el propio  $H_{EB}$  teniendo en cuenta las propiedades específicas del material (interacción de intercambio, anisotropía) y sin perder noción de la configuración local de momentos magnéticos que define el origen de los fenómenos observados [92]. Trabajos recientes en este sentido demostraron que siste-



mas *core/shell* AFM/FiM presentan distintas características útiles para diseñar nanopartículas bimagnéticas con propiedades controladas, como por ejemplo valores de  $H_{EB}$  perdurables incluso para tamaños de núcleos relativamente grandes y otros comportamientos no convencionales [93].

Otros investigadores mostraron que existe un tamaño crítico en sistemas *core/shell* bimagnéticos por debajo del cual deja de observarse  $H_{EB}$  o éste disminuye considerablemente [87, 91–93]. Cerca del tamaño crítico se registra un incremento del coercitivo, asociado al balance de energías entre la anisotropía del AFM y la energía de acoplamiento en la interfaz. Tal fenómeno guarda semejanzas con lo que ocurre en películas delgadas, donde se registra un espesor crítico del AFM para el cual el  $H_C$  es máximo y por debajo del cual desaparece el *exchange-bias*, como se comentó en la sección anterior. Esto explica en parte la variación compleja de las propiedades en nanopartículas bimagnéticas, que dependerán del tamaño total de la nanopartícula, pero también su tamaño relativo, de las propiedades de las distintas fases y de la propia interfaz.

Por otro lado, también se observaron anomalías asociadas al *exchange-bias* en nanopartículas monofásicas. Si bien su origen no es del todo claro ya que el material es claramente distinto al FM/AFM tradicionalmente estudiado, usualmente se atribuye a una capa superficial que relaja como un *spin-glass* y está, a su vez, acoplada a los espines interiores de la nanopartícula. Este fenómeno se observó en los últimos años en distintos sistemas de nanopartículas huecas [94–96] y se estudió en películas delgadas FM/*spin-glass*, donde se concluye que la anisotropía de intercambio es un fenómeno probablemente más amplio de lo que se pensó originalmente [97].

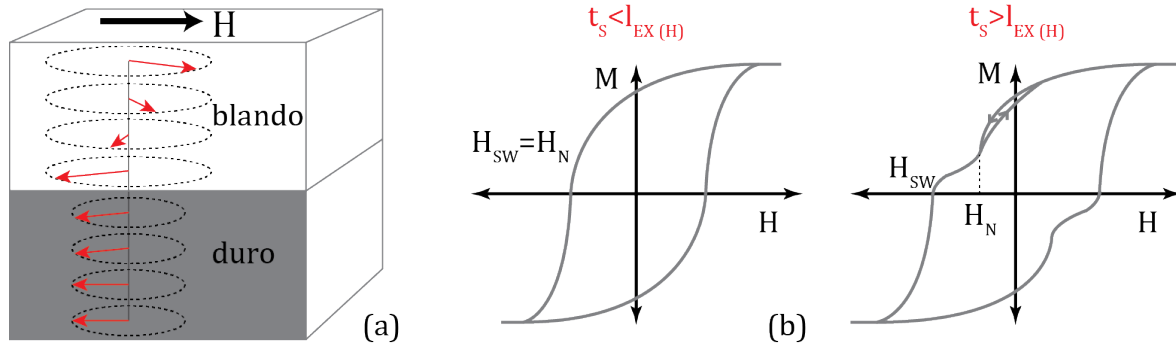
En síntesis, como destacan Nogués *et al.* en [47], las principales propiedades relacionadas al *exchange-bias* (por ejemplo la dependencia de  $H_{EB}$  y  $H_C$  con los tamaños de las fases) obedecen leyes similares a las que se observan en películas delgadas, dentro de cierto rango de tamaños. Los distintos regímenes observados y la complejidad de las nanopartículas estudiadas sugieren la necesidad de más estudios sistemáticos al respecto.

### 2.2.7. *Exchange-spring magnets*

Un caso distinto que conviene mencionar se observa cuando ambas fases FM o FiM, de distinta anisotropía, contribuyen considerablemente a la magnetización en sistemas denominados *soft/hard* o *hard/soft*, ya sea en películas delgadas o en nanopartículas multicomponentes. En tal caso, es posible identificar un comportamiento denominado *exchange-spring*. El fenómeno fue descrito inicialmente para películas delgadas en [98], aunque cobró relevancia recién luego de los trabajos de inicios de los 90 [19], donde se demostró que el concepto podía utilizarse para optimizar las propiedades de imanes permanentes. Para observar un proceso *exchange-spring* es necesario que dos

fases magnéticas estén en contacto y acopladas por intercambio y que la anisotropía de la fase dura sea significativamente mayor que la de la fase blanda ( $K_H > K_S$ ). Según el tamaño efectivo de la fase blanda ( $t_S$ ) en comparación a la longitud de intercambio de la fase dura ( $l_{EX(H)}$ ) se observarán distintas características (nótese que se habla de tamaño efectivo para independizarse de la morfología del sistema, sean películas delgadas o nanopartículas).

En un proceso de *exchange-spring*, la reversión de la magnetización consiste en la nucleación de una pared de dominio de tipo Bloch en la fase blanda que se comprime reversiblemente en la pared de dominio [99], tal como se ilustra en la figura 2.13a. Si  $t_S < l_{EX(H)}$  entonces se espera un acoplamiento rígido de modo que ambas fases revierten su magnetización para mismo valor de campo y las propiedades del material resultante se asemejarán al promedio de las de cada uno de los constituyentes por separado. En esta situación, el campo de nucleación ( $H_N$ ) será equivalente al campo de reversión de la fase dura ( $H_{SW}$ ) (panel izquierdo de la figura 2.13b). Para tamaños mayores,  $t_S > l_{EX(H)}$ , se observan distintos campos de reversión y  $H_N \neq H_{SW}$ . En este caso, la magnetización de la fase blanda será reversible hasta el campo de irreversibilidad de la fase dura (véase panel derecho de la figura 2.13b). Si se aplica un campo menor a tal valor y a continuación se lo lleva a cero, entonces la magnetización de la fase blanda podrá retornar a su valor original de remanencia, reproduciendo el comportamiento de un *resorte*.



**Figura 2.13:** (a) Diagrama esquemático de los momentos magnéticos en la fase blanda y dura y (b) ciclos de histéresis típicos según la relación entre el espesor de la fase blanda ( $t_S$ ) y la longitud de intercambio de la fase dura ( $l_{EX(H)}$ ) para un *exchange-spring*.

Bicapas y multicapas, típicamente SmCo/Fe o SmCo/Co, fueron utilizadas como sistemas modelo para el estudio del acoplamiento tipo *exchange-spring*, a partir de los que se demostró que las principales características que lo definen, en particular los campos de reversión, pueden explicarse a partir de parámetros intrínsecos de ambas fases [99].

La gran motivación para el estudio del *exchange-spring* fue la posibilidad de desa-

rollar imanes permanentes con un mayor  $(BH)_{MAX}$ . En materiales con un  $H_C$  grande, la limitación a la energía disponible en un imán permanente está dada por la  $M_S$ , por lo que compuestos *hard/soft* (donde la fase blanda generalmente presenta una mayor magnetización) tienen interés tecnológico. Estudios teóricos de Skomski y Coey demostraron, utilizando un sistema de multicapas como modelo, que distintas nanoestructuras *hard/soft* acopladas en un proceso de *exchange-spring* permiten incrementar varias veces el producto de energía [100].

Lo detallado hasta aquí está referido fundamentalmente a bicapas en películas delgadas [99] y a materiales nanométricos en *bulk* [19], aunque cabe esperar que los mismos conceptos sean válidos también para nanopartículas *core/shell* [43]. La mayoría de los trabajos dedicados a las propiedades magnéticas de partículas *core/shell* están en el rango de  $t_S < l_{EX(H)}$  por lo que se observan generalmente ciclos típicos de dos fases rígidamente acopladas [101]. Una situación distinta se da para mayores tamaños de núcleo o de recubrimiento, aunque es difícil distinguir los resultados obtenidos de otros fenómenos (como desorden superficial, acople imperfecto en la interfaz o incluso rotación mecánica de las partículas) y solo en unos pocos trabajos se estudia el material desde un punto de vista de la teoría de *exchange-spring*. En [102], por ejemplo, se estimó un tamaño crítico del recubrimiento para acople rígido en partículas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$  y, en general, se verifica que la transición entre acople rígido y *exchange-spring* es mucho más gradual que en películas delgadas [43].

### 2.2.8. Interacciones en nanopartículas magnéticas

En nanopartículas, la interacción de intercambio es responsable no solo del orden magnético del propio material sino también de efectos de interfaz o de superficie, descritos en las secciones anteriores. Si bien hasta aquí se vio que las interacciones dipolares no tienen la intensidad suficiente para definir el ordenamiento magnético de un material, en nanopartículas magnéticas son muchas veces importantes dada la magnitud de los *supermomentos*.

Resulta oportuno señalar algunos aspectos acerca de las interacciones dipolares, usualmente estudiadas en sistemas de partículas monofásicas. El acoplamiento dipolar es una interacción de largo alcance y en casos extremos puede dominar la energía de barrera, caso en el cual debe tratarse al sistema completo de nanopartículas y no extrapolar la respuesta de partículas individuales. Por ejemplo, asumiendo un supermomento de  $3000 \mu_B$  en un conjunto de nanopartículas separadas 6 nm, la energía dipolar  $E/k_B$  (ecuación 2.1) resulta de 26 K y una mayor concentración puede llevarla hasta 100 K [103]. Ésta puede ser entonces mayor que la propia  $T_B$  y dominar la reversión del momento magnético en lo que se denomina un *proceso colectivo*.

Se pueden identificar distintos tipos de estados colectivos. El *superspin-glass* (SSG)

se observó en sistemas de nanopartículas donde la intensidad de las interacciones dipolares es intermedia y su nombre se debe a las similitudes con el proceso de *spin-glass* de momentos individuales. Se caracteriza por un *freezing* cooperativo de los espines a una temperatura conocida como  $T_g$ , por debajo de la cual se forma un estado metaestable, sin orden magnético de largo alcance. Mayores intensidades de interacciones, obtenidas por ejemplo en un sistema de nanopartículas más denso, pueden llevar también a un proceso colectivo de tipo FM, conocido como *superferromagnetismo* (SFM).

Las interacciones pueden incrementar o disminuir la temperatura de bloqueo de un sistema de partículas [62, 103] y su presencia se manifiesta en la forma de las curvas ZFC-FC, donde la susceptibilidad FC a baja temperatura resulta típicamente independiente de  $T$  [62]. Una estrategia para su estudio consiste en comparar los resultados obtenidos en distintos sistemas de concentraciones y tamaños de partícula conocidos con los esperados para nanopartículas no-interactuantes, que se desprenden de la teoría de Stoner-Wohlfarth.

La naturaleza e intensidad de las interacciones puede estudiarse mediante experimentos de remanencia y relajación. Las curvas de remanencia consisten en medir la magnetización remanente al aplicar campos sucesivamente mayores partiendo desde un estado desmagnetizado (curva IRM - *isothermal remanent magnetization*) o desde un estado magnetizado en la dirección contraria (curva DCD - *direct current demagnetization*). Comparando los resultados obtenidos con la relación esperada para partículas no-interactuantes se puede inferir la naturaleza (magnetizante o desmagnetizante) de las interacciones y cuantificar los efectos netos sobre el sistema de partículas [104]. Por otra parte, las curvas de relajación consisten en estudiar la variación de la magnetización en función del tiempo. Para un conjunto de partículas con cierta distribución de energía de barrera usualmente se observa una caída logarítmica de la magnetización de la forma  $M(t) \propto S \ln(t)$ , de donde se puede extraer un coeficiente denominado viscosidad magnética ( $S$ ). La medición de la variación de  $S$  con el campo magnético y la remanencia permiten estimar el *volumen de activación* ( $V_{ACT}$ ), es decir el volumen del material que rota su magnetización coherentemente en un proceso de reversión [104]. La comparación de  $V_{ACT}$  y el volumen físico de las partículas puede ser útil para determinar la existencia de interacciones y se suele esperar  $V_{ACT} = V$  en sistemas no-interactuantes.

Mediciones dinámicas (como experimentos de susceptibilidad AC) también pueden contribuir al estudio de las interacciones dado que la posibilidad de modificar  $\tau_M$  durante el experimento pone en evidencia cómo las interacciones influyen en la relajación de la magnetización. Las características de las interacciones se pueden describir mediante variaciones de la ley de Arrhenius como la ecuación de Vogel-Fulcher o el enfoque denominado *critical slowing down*, tradicionalmente utilizados para describir el comportamiento de *spin-glasses* [105]. De todas formas, los picos observados en los

experimentos de susceptibilidad AC (véase sección 4.2) son más anchos que los obtenidos en *spin-glasses* por lo que se hace referencia a comportamientos de *tipo-spin-glass* [62].

En sistemas *core/shell* actúan simultáneamente los distintos tipos de interacciones por lo que su caracterización es complicada y, como aproximación, suele referirse a términos efectivos.



# Capítulo 3

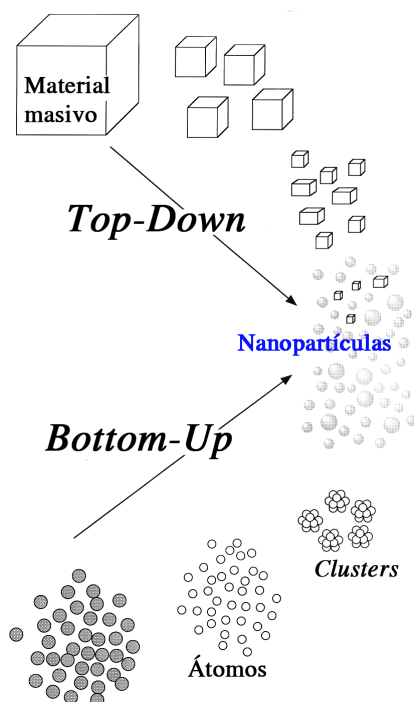
## Métodos de síntesis

### 3.1. Introducción a la síntesis de nanopartículas

El desarrollo de métodos de síntesis de nanoestructuras es uno de los pilares de la nanociencia y nanotecnología actuales. La variedad de técnicas disponibles a partir de los últimos años permitió un gran control sobre el tamaño y la forma, posibilitando la fabricación de nanoestructuras con propiedades nuevas, lo cual despertó el interés tanto en investigación básica como aplicada en el área de ciencia de materiales. En lo que sigue se abordarán los métodos de fabricación de nanopartículas de óxidos metálicos, con especial énfasis en los que involucran materiales magnéticos, aunque similares procedimientos pueden utilizarse para obtener otras nanoestructuras como nanohilos o películas delgadas.

La síntesis puede abordarse desde dos perspectivas: una denominada *top-down* y otra denominada *bottom-up*, tal como se muestra en el esquema de la figura 3.1. En la primera se obtienen nanopartículas a partir de la reducción de tamaño de materiales de mayores dimensiones, generalmente utilizando métodos físicos como litografía o molienda mecánica. En cambio, en el segundo caso las nanopartículas se forman a partir de la organización de átomos o *clusters*. Aquí pueden identificarse varios métodos de acuerdo al medio en el que se forman las partículas: técnicas como *spray*-pirólisis o técnicas químicas o físicas de depósito de vapor parten de un material en fase gaseosa (vapor), mientras que métodos hidrotérmicos y solvotérmicos, técnicas de coprecipitación, métodos sol-gel o técnicas de química coloidal parten de una fase líquida. Basada en las interacciones entre los materiales dispersos en un solvente, la química de coloides adoptó un rol fundamental en lo que se denomina *química sintética de nanoestructuras* [7].

La reproducibilidad y el control de la microestructura, la composición, la forma y el tamaño de las nanoestructuras alcanzadas por la química coloidal abrieron nuevas posibilidades de aplicaciones ya que en la nanoescala, las propiedades de los materiales



**Figura 3.1:** Dos enfoques para la síntesis de nanopartículas: *Top-Down* y *Bottom-Up*.

están gobernadas por los efectos de tamaño, morfología e interfaz. Los avances relacionados con la síntesis de nuevos materiales nanoestructurados permitieron el desarrollo de dispositivos basados en materiales sintéticos de dimensiones inferiores a 100 nm y requirieron grandes inversiones como demuestra por ejemplo el programa *National Nanotechnology Initiative* de Estados Unidos [106]. Es destacable que algunos de los mayores avances de la nanociencia de los últimos 30 años están relacionados a la síntesis de nuevos materiales, como bien lo representan el desarrollo de los nanotubos de carbono [107] y de los *quantum dots* [108] o, en relación a la presente tesis, la fabricación de nanopartículas magnéticas monodispersas [109, 110].

Los óxidos metálicos presentan propiedades muy diversas: se pueden fabricar, por ejemplo, óxidos metálicos conductores, semiconductores o aislantes, así como también ferromagnéticos, ferrimagnéticos o antiferromagnéticos. Pero también fueron fabricados óxidos superconductores, ferroeléctricos, multiferroicos o con propiedades novedosas como por ejemplo la magnetoresistencia colosal observada en algunas manganitas [111]. Esta diversidad, combinada con la variedad de propiedades que emergen al fabricarse en la nanoescala, hacen de los óxidos metálicos materiales tecnológicamente adecuados para nuevas aplicaciones.

En el presente capítulo se tratan los fundamentos generales del método de síntesis empleado a lo largo del trabajo de tesis. A través de una breve revisión bibliográfica se identifican las principales variables que intervienen en el método, destacando las posibilidades de fabricación de nanopartículas multicomponentes. Finalmente, se ilustra el diseño experimental utilizado y se detallan los materiales y métodos empleados.



## 3.2. Métodos de química sintética coloidal

Probablemente la técnica históricamente más utilizada en la fabricación de óxidos metálicos masivos o *bulk* sea el método cerámico, es decir una reacción de estado sólido donde se mezclan polvos de distintos materiales para obtener el material deseado. La aplicación de este método dio lugar a la fabricación de un número importante de compuestos químicos, aunque su principal desventaja es que no permite un control preciso sobre el tamaño de los cristales que componen los materiales [7]. En cambio, métodos en medio líquido permiten un mayor control de las características de las fases formadas. Esto se debe, en parte, a que la transformación de los precursores en el material final se da a través de un camino complejo de reacciones químicas en general conocidas, que permite interpretar la formación de compuestos, rotura, establecimiento de enlaces químicos, etc.

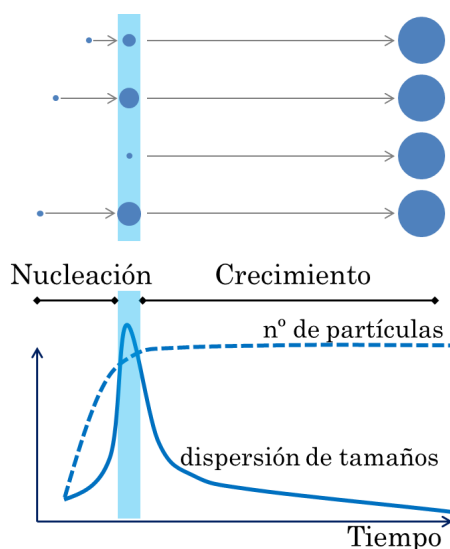
La química sintética en medio líquido involucra métodos sol-gel en medio acuoso, es decir la transformación de un precursor en solución en un sólido inorgánico a través de etapas de hidrólisis, condensación y polimerización inorgánica, o asimismo métodos no acuosos, donde se utiliza un solvente orgánico y no necesariamente se cumplen todas las etapas que definen un proceso sol-gel. En los métodos no acuosos, se busca la transformación del precursor en un solvente orgánico, generalmente en ausencia de agua. Si el precursor consiste en sales inorgánicas o alcóxidos el proceso es similar a los sol-gel tradicionales; en cambio, si el precursor consiste en compuestos organometálicos, acetatos o acetilacetatonatos metálicos éste se basa en la descomposición del precursor en lugar de la condensación y polimerización [7]. Una de las principales diferencias entre los procesos acuosos y no acuosos es que el oxígeno que participa en las reacciones en los primeros proviene del agua, mientras que en los segundos puede proceder tanto del solvente como del propio precursor y depende también de la presencia o no de moléculas surfactantes. Esto último constituye una clasificación posible para los procesos de síntesis no acuosos, referidos en la literatura como procesos *asistidos por surfactantes* o *controlados por solventes*. Los procesos asistidos por surfactantes involucran la presencia de una o más moléculas orgánicas formando enlaces que estabilizan el precursor y/o las fases formadas durante la descomposición del mismo y se tratan con mayor detalle en la próxima sección. Brevemente, los métodos controlados por solventes tienden a ser más simples y menos tóxicos pero ofrecen menores posibilidades de controlar el tamaño y/o distribución de tamaños y presentan una re-dispersibilidad limitada, en cambio los métodos asistidos por surfactantes se caracterizan por poseer un muy buen control de la forma, del tamaño y se redispersan fácilmente en solventes orgánicos, aunque son más tóxicos e involucran reacciones más complejas [112].

### 3.3. Fundamentos de la descomposición térmica asistida por surfactantes

El desarrollo actual de los métodos de síntesis de nanopartículas mediante descomposición térmica asistida por surfactantes están basados en los trabajos de La Mer *et al.* de la década de los 40 [113]. En ellos se dieron los lineamientos generales para la fabricación de coloides de partículas micrométricas que aún hoy se aplican para describir los fundamentos de los métodos modernos de fabricación de nanopartículas. Los conceptos básicos residen en la capacidad de separar y controlar dos etapas del proceso de síntesis: la *nucleación* y el *crecimiento* (figura 3.2).

#### 3.3.1. Nucleación y crecimiento

Para fabricar un cristal en solución se necesita un material, denominado núcleo, que actúe de semilla de modo que el proceso de cristalización se lleve a cabo en la interfaz entre el núcleo y la solución [114]. Pueden identificarse dos tipos de nucleación: en la nucleación heterogénea la cristalización está inducida por núcleos introducidos externamente, mientras que en la nucleación homogénea se parte de un medio líquido en el cual los núcleos se forman espontáneamente [115]. La nucleación afecta la distribución de tamaño de los cristales: si se da de manera aleatoria en cierto rango de tiempo, entonces los núcleos tendrán tiempos de crecimiento diferentes por lo que se generará un coloide con una dispersión de tamaños apreciable. En cambio, si se logra que la nucleación se realice en un período de tiempo breve, los núcleos tendrán un crecimiento similar y se obtendrá un coloide de partículas monodispersas.



**Figura 3.2:** Esquema que ilustra la separación del proceso en nucleación y crecimiento. Adaptado de [114].

La barrera de energía del proceso de nucleación homogénea es generalmente elevada y se requiere un alto nivel de sobresaturación para que ocurra. Una vez iniciada la nucleación comienza también el crecimiento de los núcleos, por lo que el nivel de sobresaturación cae rápidamente y el proceso se detiene, autoregulándose [109]. Esto tiene como consecuencia que la nucleación homogénea se da en un período de tiempo relativamente breve (*nucleación rápida*). La etapa de crecimiento ocupa un período de tiempo mucho mayor que la nucleación, por lo que todos los cristales tendrán aproximadamente la misma historia de crecimiento. En la etapa de nucleación el número de partículas en la solución aumenta rápidamente y la coexistencia de nucleación y crecimiento de los primeros núcleos formados hace inevitable cierta dispersión de tamaños, que es máxima en esta etapa de la síntesis. Luego, una vez que se estabiliza el número de partículas comienza la etapa de crecimiento estrictamente dicha.

La etapa de crecimiento es fundamental para el control de las características de las nanopartículas, incluyendo la dispersión de tamaños. Si se busca obtener un sistema de partículas monodispersas no alcanza con lograr una *nucleación rápida*, sino que es necesario controlar la etapa de crecimiento. Un cristal crece en una solución a través de un proceso de difusión que depende de la competencia entre la precipitación del soluto en la superficie de la partícula coloidal y la redisolución del sólido en la solución. En un proceso controlado por difusión, cuando la concentración del soluto es mucho mayor que la solubilidad del sólido que forma la partícula entonces el soluto precipita inmediatamente, pero si es menor se da la situación inversa y la partícula se disuelve completamente en la solución. Las partículas más pequeñas tienen un potencial químico mayor, por lo que las partículas más grandes crecen a expensas de las más pequeñas, lo que se denomina *Ostwald ripening*. Por otra parte, las partículas más grandes crecen más lentamente que las más pequeñas ya que la tasa de crecimiento depende inversamente del tamaño [116]. A partir de la correcta elección de los precursores, surfactantes y solventes utilizados, es posible regular el proceso de crecimiento con el objetivo de controlar las propiedades finales de los nanocristales.

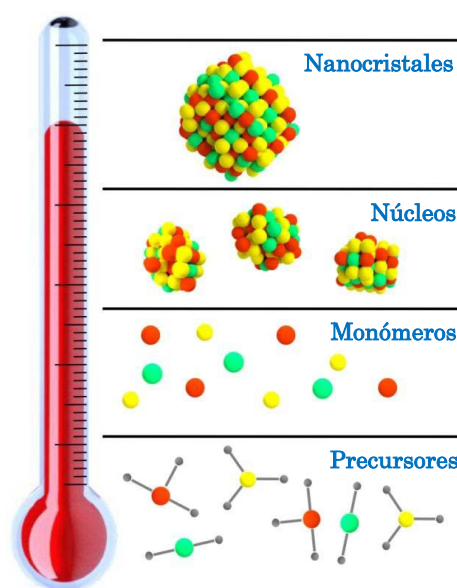
### 3.3.2. Método *heat-up*

Los primeros métodos asistidos por surfactantes que permitieron sintetizar coloides de nanocristales con una dispersión de tamaños menor al 5% se denominan *hot-injection* y consisten en inyectar compuestos denominados precursores a una mezcla de solvente y surfactantes previamente calentada a temperaturas cercanas a los 300°C. Gracias a la elevada temperatura se produce una reacción de descomposición ultrarápida de los precursores que introduce el soluto en la solución induciendo un elevado nivel de sobresaturación y dando inicio a la nucleación y a la formación de los nanocristales. Éstos son a su vez estabilizados por las moléculas surfactantes, que se adhieren

a su superficie, evitando la aglomeración y confiriendo estabilidad al coloide. Este procedimiento fue originalmente propuesto por Murray *et al.* [108] para la fabricación de nanocristales semiconductores y su uso fue rápidamente extendido a la síntesis de otros sistemas utilizando distintos solventes, precursores y surfactantes con los que se obtuvieron nanopartículas de óxidos metálicos y metálicas [117].

Posteriormente fue propuesto otro método en el que la mezcla de precursor, solvente y surfactantes se realiza a baja temperatura y la nucleación se promueve calentando el sistema a la temperatura de reacción (véase figura 3.3). Usualmente es referido como método *heat-up* y fue empleado por primera vez para la síntesis de nanocristales de óxidos de Fe [118] y FePt [12], aunque luego se utilizó para la fabricación de una gran variedad de nanocristales incluyendo metales, óxidos y calcogenuros [119]. Por ejemplo, al mezclar a 100°C  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  con éter etílico y ácido oleico, llevando luego la mezcla a una temperatura de 300 °C, se obtuvieron nanopartículas uniformes de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [118]. Contemporáneamente, el grupo de Sun del centro de investigaciones de IBM propusieron la utilización de acetilacetato de Fe como precursor y la combinación de ácido oleico y oleilamina como surfactantes en difenil éter mediante un procedimiento similar (con el agregado de pequeñas cantidades de un alcohol levemente reductor de cadena larga) y obtuvieron nanopartículas monodispersas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [110]. Ulteriores modificaciones al proceso permitieron aumentar la cantidad de material producido hasta las decenas de gramos utilizando un compuesto metal-oleato como precursor [120].

Más allá de la diversidad de procedimientos reportados que se basan en reacciones de descomposición asistidas por surfactantes, puede asumirse que existe un mecanismo



**Figura 3.3:** Esquema de la descomposición de los precursores y la formación de núcleos en el método *Heat-Up*. Adaptado de [121].

común responsable de la uniformidad de las nanopartículas, tal como se corrobora en estudios teóricos [116, 122]. Las investigaciones acerca de los procesos de formación de nanocristales mediante el método de *heat-up* revelan la presencia de especies químicas intermedias formadas luego de la descomposición del precursor. Por ejemplo, estudios detallados de la descomposición térmica de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  de acuerdo al procedimiento descrito por Hyeon *et al.* [118] fueron realizados mediante el control de la cantidad de  $\text{CO}_2$  en la síntesis, el análisis elemental de la cantidad de Fe en cada etapa del proceso y microscopía TEM. En ellos se muestra que la descomposición térmica del precursor comienza a  $\sim 230^\circ\text{C}$  extendiéndose cerca de 40 min, pero la formación de los cristales se da de manera abrupta una vez alcanzada la temperatura de reflujo a  $\sim 320^\circ\text{C}$  (indicando que la nucleación rápida también es fundamental en el método *heat-up*), seguida de una disminución de la dispersión y un aumento del tamaño de los cristales [122]. Las especies intermedias consisten en complejos de oleato de Fe aunque su estructura exacta es aún discutida [7].

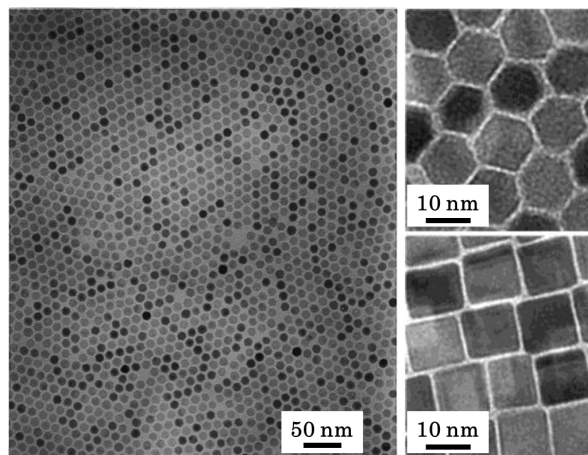
En cuanto a los reactivos empleados, se utilizan precursores organometálicos como acetilacetatonatos con la forma  $\text{M}(\text{acac})_n$  ( $\text{M} = \text{Fe, Mn, Co, Ni, Cr}$ ;  $n = 2, 3$ ;  $\text{acac} = \text{acetilacetionato}$ ), cupferronatos metálicos  $\text{M}_x\text{Cup}_x$  ( $\text{M} = \text{ión metálico}$ ;  $\text{Cup} = \text{N-nitrofenilhidroxilamina}$ ) o carbonilos, surfactantes como ácidos grasos, ácido oleico y aminas de larga cadena carbonada y distintos solventes orgánicos como difenil éter, bencil éter, octil éter, octadeceno, trioctilamina, entre otros [4]. De esta forma fue posible fabricar nanopartículas magnéticas de Fe, Co, Ni, FePt y CoPt, óxidos de Fe, Co, Ni, Cr y Mn, incluyendo ferritas  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe, Co, Ni, Mn}$ ), monóxidos de la forma  $\text{MO}_x$  ( $\text{M} = \text{Fe, Co, Ni, Mn}$ ), entre otros compuestos [121]. Gracias a que las nanopartículas obtenidas luego de la síntesis quedan recubiertas por una capa de surfactantes, se obtiene un coloide con muy buena dispersabilidad en solventes no polares. Esto evita la aglomeración de los nanocristales, de particular importancia en el caso de nanopartículas magnéticas, cuyas interacciones promueven la formación de aglomerados. Además, algunas aplicaciones, en especial biomédicas, requieren partículas dispersables en un medio acuoso por lo que también se desarrollaron técnicas para modificar el carácter de la superficie de las partículas, haciéndolas hidrofílicas mediante la formación de una bicapa lipídica o la mediante sustitución de los surfactantes [123].

En los últimos años el método *Heat-Up* se convirtió en uno de los métodos más utilizados gracias a su sencillez y a los grados de libertad que ofrece para controlar la composición, forma y tamaño de los nanocristales [121].

### 3.3.3. Control de tamaño y morfología

La posibilidad de ajustar el tamaño y la forma de los nanocristales manteniendo una dispersión de tamaños reducida fue uno de los desafíos que surgieron a partir del

desarrollo de los métodos de síntesis (véase por ejemplo la figura 3.4). Si bien en la literatura se pueden encontrar numerosas variantes [4, 124], aquí se hará énfasis solo a algunas que revisten particular interés en el marco de la tesis.



**Figura 3.4:** Arreglo hexagonal de nanopartículas monodispersas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con un tamaño medio de 11 nm (*izquierda*). Nanopartículas monodispersas de 12 nm de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  en forma de cubos (*derecha abajo*) y poliedros (*derecha arriba*). Adaptado de [109, 125].

Los primeros métodos propuestos para ajustar el tamaño de nanocristales involucran procesos de selección, como por ejemplo la precipitación selectiva [126] o sucesivas etapas de nucleación y crecimiento en lo que se denomina *seed-mediated growth*. En trabajos pioneros, Sun *et al.* demostraron que mediante distintas etapas sucesivas, utilizando nanocristales más pequeños como semillas para el crecimiento de cristales más grandes, se pueden fabricar nanopartículas esféricas monodispersas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con diámetros entre 4 y 16 nm [110]. En el método *Heat-Up*, el tamaño y la morfología dependen de múltiples factores: tiempo y temperatura de síntesis, rampa de calentamiento, concentración y tipo de surfactantes, relación entre surfactantes y precursores y tipo de solvente utilizado. Cada uno de ellos influye en distinta medida y es deseable trabajar con métodos en los que el control del tamaño y/o forma se realice en una única etapa de síntesis.

La variación de tamaño al modificar la concentración de precursor no está del todo comprendida y se obtuvieron resultados contrapuestos según los distintos reactivos utilizados [127]. Por ejemplo, se estudió que al aumentar la concentración de surfactantes, el tamaño final de nanopartículas de óxido de Fe fabricadas por descomposición de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  en presencia de ácido oleico y oleilamina disminuye, lo que permite variar el tamaño de los nanocristales entre 5 y 20 nm [118, 128]. En otros casos se propone regular el tamaño final ajustando directamente el tiempo de crecimiento [129]. Otra variable que se suele utilizar es el propio solvente, ya que la mayoría de los procesos trabajan a la temperatura de ebullición del mismo. Park *et al.* lograron ajustar el tamaño medio de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entre 5 y 22 nm utilizando distintos solventes como 1-hexadeceno, octil éter, 1-octadeceno, 1-eicosano o triocilamina

con temperaturas de ebullición entre 240 y 320 °C [120]. Con un enfoque distinto, en otros trabajos se propone a la velocidad de calentamiento como parámetro clave en el control del tamaño [130], obteniendo nanocristales de óxidos de Fe con un tamaño medio mayor a 100 nm en un proceso *Heat-Up* de una única etapa.

Tal como se demostró al sintetizar distintos óxidos magnéticos esféricos, facetados o elongados [129], la relación entre la concentración de precursores y surfactantes resulta importante para controlar la morfología. Zeng *et al.* mostraron que la descomposición de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  y  $\text{Mn}(\text{acac})_2$  en bencil éter asistida por ácido oleico y oleilamina permite fabricar nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  con diversas morfologías (incluyendo esferas, cubos y poliedros) mediante un control preciso de la concentración de los precursores y surfactantes [125]. En general, al disminuir la cantidad de precursores la forma de la partícula tiende a ser esférica, pero una mayor concentración lleva a que el proceso de crecimiento sea controlado cinéticamente, promoviendo distinta energía superficial a distintas facetas de la estructura cristalina lo que deriva en otras morfologías no esféricas [127]. En cuanto a los surfactantes, el aumento de su concentración (por ejemplo de ácido oleico utilizando  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  como precursor) lleva a obtener partículas hexagonales o cúbicas [127]. Además, se lograron formas más complejas, como es el caso de nanopartículas huecas en las que la cantidad de átomos en la superficie aumenta de manera significativa, con un fuerte impacto en las propiedades físicas observadas [94, 131].

El control del tamaño y la morfología es un proceso complejo dada la cantidad de variables que interactúan y todavía resulta un terreno fértil para el desarrollo de nanoestructuras con nuevas propiedades.

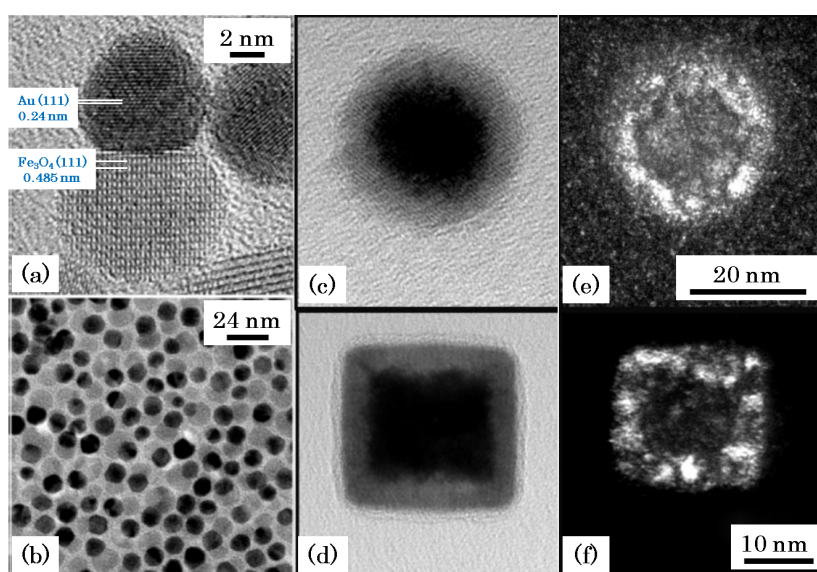
### 3.3.4. Nanopartículas multicomponentes

Recientemente, el avance de las investigaciones en química sintética llevó al desarrollo de sistemas de nanopartículas multicomponentes, binarias o incluso más complejas [43, 132]. Dado el tamaño relativo de los materiales en la nanoescala, en muchos casos las interacciones entre los componentes pueden gobernar las propiedades del sistema, o también es posible obtener un material multifuncional que combine las propiedades observadas individualmente en los distintos componentes. Esto resulta interesante si se busca que tales propiedades se manifiesten a escala molecular, como podría ser en distintas aplicaciones biomédicas.

De acuerdo a su morfología, las nanopartículas multicomponentes más comunes se clasifican en las de tipo *dumbbell* y las *core/shell* [133]. Su fabricación se basa generalmente en procesos de dos o más etapas que consisten en la síntesis de partículas monodispersas luego utilizadas como centros de nucleación para el depósito de un segundo componente. Este último puede recubrir toda la partícula o cristalizar sobre

cierta faceta del material semilla llevando a una morfología *core/shell* o tipo *dumbbell* respectivamente.

Uno de los desafíos más importantes en la síntesis de estos materiales es el control de la composición y estructura de la interfaz, lo que muchas veces es la base de las propiedades novedosas observadas. A su vez, el método elegido debe asegurar una nucleación heterogénea durante la segunda etapa, ya que una nucleación homogénea daría lugar a un material con los componentes aislados, lo que, en general, no es deseado. Si bien existen ejemplos de nanopartículas multicomponentes para optimizar propiedades ópticas o catalíticas [134], se hará hincapié en los casos que revisten interés desde el punto de vista de sus propiedades magnéticas.



**Figura 3.5:** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de Au/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tipo *dumbbell* de alta resolución (a) y campo claro (b). Nanoesferas y nanocubos *core/shell* de composición FeO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenidas mediante campo claro (c-d) y campo oscuro (e-f) donde se evidencia la estructura *core/shell*. Adaptado de [135, 136].

Ciertas nanopartículas *core/shell* fueron diseñadas para combinar materiales magnéticos y semiconductores aprovechando las similitudes en los métodos de síntesis de ambos. Algunos ejemplos son las nanopartículas Co/CdSe [137] o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO [138] que despertaron interés tecnológico por sus propiedades múltiples [139, 140]. A su vez, la morfología *core/shell* resulta relevante en la fabricación de materiales bimagnéticos donde se busca maximizar las interacciones magnéticas entre núcleo y recubrimiento. Es el caso de materiales formados por un componente magnéticamente duro y otro blando acoplados por interacción de intercambio, cuyas propiedades físicas se introdujeron en la sección 2.2. Algunos ejemplos están constituidos por nanopartículas de FePt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, propuestas para optimizar las propiedades magnéticas de imanes permanentes [141] o el sistema CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que permite aumentar la anisotropía efectiva del sistema utilizando un núcleo antiferromagnético [44]. En ocasiones se realiza directamente un



tratamiento térmico a nanopartículas monofásicas (reductor u oxidante), tal como fue propuesto para sintetizar FePt/Fe<sub>3</sub>Pt [1] o FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [90]. Tal procedimiento tiene la ventaja de que se realiza una única etapa de síntesis para luego formar la estructura *core/shell* mediante una reacción química de los propios núcleos, lo que da como resultado una menor dispersión de tamaños. A su vez, puede aprovecharse el recubrimiento (magnético o no magnético) para proteger al material utilizado como núcleo, manteniendo sus propiedades, que en otras condiciones estaría expuesto al ambiente [4, 47].

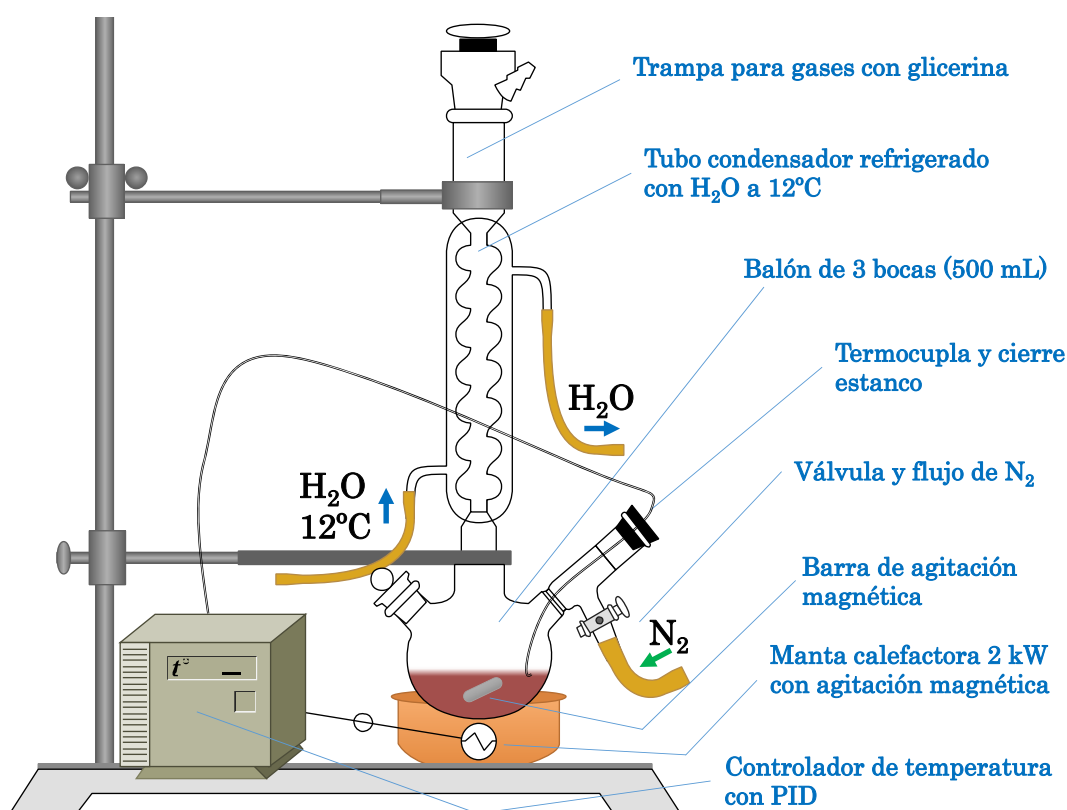
Por otra parte, las nanopartículas de tipo *dumbbell* (también denominadas *heterodímeros*) se destacan por presentar dos superficies diferentes expuestas al medio, lo que podría utilizarse para adherir distintos tipos de moléculas combinando, por ejemplo, funcionalidades de diagnóstico y tratamiento en potenciales aplicaciones biomédicas [133]. Los ejemplos más usuales son partículas de metales nobles (Au, Ag, Pt o Pd) o *quantum dots* formando heteroestructuras con un material magnético como Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o FePt [142], como se ilustra en la figura 3.5. Las posibilidades de control sobre las características de los dímeros obtenidos dependen de muchos factores, especialmente del tipo de surfactantes, de las concentraciones de los reactivos y del tamaño de las semillas [133].

Como se desprende de los ejemplos enunciados, métodos de síntesis innovadores permitieron fabricar nanoestructuras con un creciente nivel de complejidad. La lista no es en absoluto exhaustiva y podrían destacarse otros casos menos usuales. Por ejemplo, fueron sintetizadas nanopartículas magnéticas *core/shell* con múltiples recubrimientos [143], se demostró que las interacciones entre núcleo y recubrimiento dependen de la forma de la partícula [136] e incluso se fabricaron nanopartículas *core/shell* con formas ramificadas no tradicionales [144]. En cualquier caso, aún faltan estudios que permitan relacionar de manera unívoca la estructura y características de nanopartículas multicomponentes con las propiedades físicas observadas, lo que motivó gran parte de las investigaciones asociadas a la presente tesis.

### 3.4. Materiales y diseño experimental para la síntesis de nanopartículas *core/shell*

La síntesis química de las nanopartículas aquí estudiadas se realizó en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche mediante el método *heat-up*. El diseño experimental consistió en un equipo de reflujo. Se utilizó un balón de 3 bocas de 500 o 250 mL, en una de las cuales se colocó un tubo condensador refrigerado con agua circulando a una temperatura constante de 12 °C. A su vez, se colocó sobre el tubo una trampa para gases de glicerina para asegurar el reflujo. En otra de las

bocas se colocó una termocupla que, protegida dentro de un tubo de vidrio, está en contacto con el líquido y una entrada de gas ( $N_2$ ) con una válvula que permite su apertura o cierre en distintas etapas del proceso. El balón se colocó dentro de una manta calefactora diseñada y fabricada en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas que, mediante un controlador de temperatura con PID, permite ajustar con precisión la rampa de calentamiento hasta una temperatura de  $\sim 400^\circ\text{C}$ . La figura 3.6 ilustra esquemáticamente el montaje experimental descrito con el que se buscó optimizar todas las etapas del proceso para garantizar la reproducibilidad de los procedimientos utilizados.



**Figura 3.6:** Diseño experimental para la síntesis de nanopartículas.

El método de síntesis se basa en el procedimiento originalmente publicado por Sun *et al.* [110], con ciertas modificaciones de acuerdo a cada material fabricado. Los precursores utilizados fueron en todos los casos acetilacetonatos metálicos:  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  y  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  (Sigma-Aldrich, polvos). Como surfactantes se utilizaron ácido oleico (AO) (Panreac) y oleilamina (OAm) (Sigma-Aldrich, grado técnico 70 %). Se utilizó 1,2-octanodiol (Diol) (Sigma-Aldrich) como agente catalizador y diversos solventes orgánicos de alto punto de ebullición enumerados en la tabla 3.1.

En primer lugar, se mezclan todos los reactivos en el balón manteniéndose a una

temperatura de 120 °C con un pequeño flujo de N<sub>2</sub> durante 30 min con el objetivo de evacuar la humedad. Para obtener nanopartículas *core/shell* se realiza una primera etapa en la que se descomponen los precursores llevando el sistema a la temperatura de reflujo (obteniéndose el material que compone el *core*). Una vez enfriado el sistema, se realiza un segundo proceso de descomposición de precursores con el objetivo de depositar el material que compone el recubrimiento, utilizando la suspensión coloidal previamente obtenida como semillas en un proceso de tipo *seed-mediated growth*.

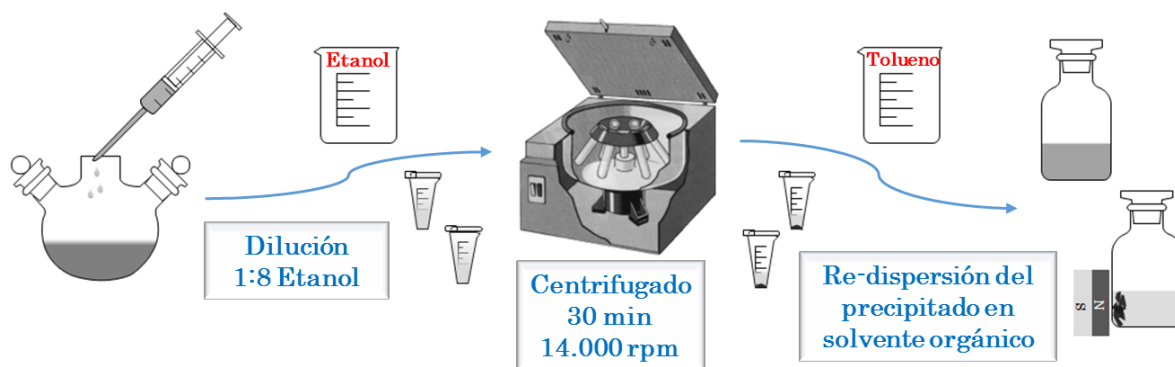
**Tabla 3.1:** Solventes utilizados en la síntesis de nanopartículas mediante descomposición de acetilacetatos asistida por surfactantes.

<i>Solvente</i>	$T_{eb}$ (°C)
Difenil éter (DFE)	258
Bencil éter (BCE)	298
1-Octadeceno (ODE)	315
Trioctilamina (TOA)	365

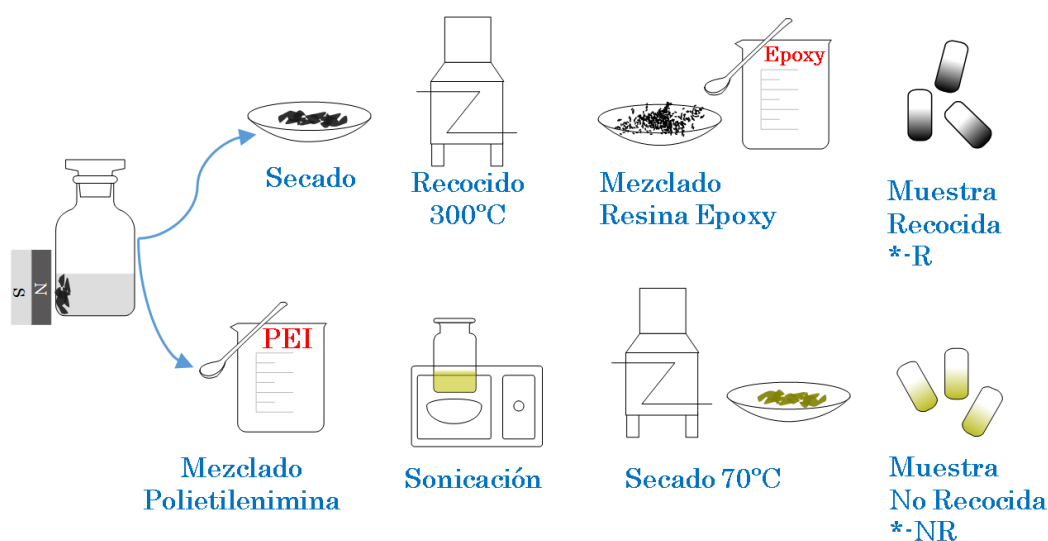
Las muestras fueron sujetas a distintos procesos post-síntesis dependiendo de cada sistema particular. De todas formas, se realizó un primer tratamiento común a todos los sistemas con el objetivo de separar las nanopartículas del medio original. Éste se denomina usualmente *lavado* y consta de las siguientes etapas:

1. Una vez enfriada la mezcla resultante de la síntesis se diluye en etanol en una relación 1:8 y se sonica durante 10 minutos para lograr un líquido homogéneo.
2. Se centrifuga durante 30 min a 14.000 rpm en eppendorfs cónicos de 2 mL.
3. El precipitado obtenido se separa del líquido sobrenadante y se agregan 0.2 ml de tolueno por cada eppendorf, sonicándolos hasta dispersar nuevamente el precipitado.
4. Se vuelve a diluir la dispersión en etanol y, de ser necesario, se repiten los pasos 2 y 3.
5. Finalmente se vuelve a dispersar en tolueno obteniendo el coloide deseado.

Este procedimiento puede repetirse varias veces según la facilidad con la que se separan las nanopartículas, que depende fundamentalmente del solvente utilizado, los surfactantes y el tamaño de las mismas. Luego del proceso se obtiene como resultado un coloide de nanopartículas dispersas en tolueno (aunque pueden utilizarse otros solventes no polares, siendo los más usuales tolueno, hexano o cloroformo) que fueron conservadas a una temperatura de -15 °C. La dispersión es estable pues las nanopartículas quedan coordinadas con una capa de ácido oleico que confiere estabilidad al coloide. En éste, las nanopartículas pueden ser atraídas por un imán y redispersadas fácilmente. El procedimiento post-síntesis descrito se ilustra en la figura 3.7.

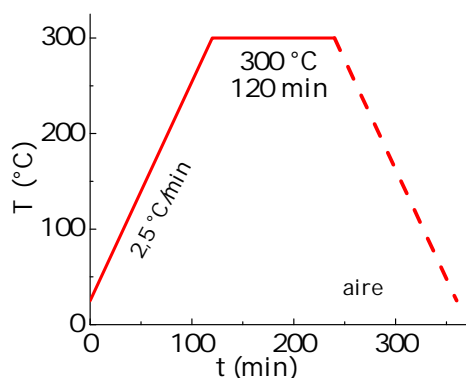


**Figura 3.7:** Etapas del proceso de lavado.



**Figura 3.8:** Etapas del proceso de preparación de muestras recocidas y no recocidas.

Tratamientos específicos como los esquematizados en la figura 3.8 consisten en la preparación de muestras recocidas o muestras no-recocidas para el estudio de las propiedades físicas de cada sistema. Las muestras recocidas (denotadas con el sufijo -R) se prepararon como sigue: se evaporó el solvente de la suspensión coloidal en una cazuela de alúmina, luego se calentó (en atmósfera de aire) a una velocidad constante de 2.5 °C/min hasta 300 °C, temperatura que se mantuvo durante 2 hs, dejándose enfriar posteriormente hasta temperatura ambiente (véase figura 3.9). Dado que las ferritas estudiadas son materiales químicamente estables, se mantuvieron tales condiciones de tratamiento térmico para todas las muestras recocidas estudiadas. El resultado es un polvo seco que puede ser mezclado con una resina epoxy con el objetivo de mantener dispersas las nanopartículas, fijarlas y evitar el movimiento de las mismas durante mediciones magnéticas. Por otra parte, nanopartículas no recocidas se prepararon mezclando la suspensión con polietilenimina (PEI) en presencia de etanol absoluto sonicando la mezcla durante 30 minutos y luego dejando secar a 70°C durante 2 horas. El material preparado de esta forma contiene nanopartículas dispersas y fijas en una matriz de PEI



**Figura 3.9:** Diagrama esquemático del tratamiento térmico realizado para la obtención de muestras recocidas.

que impide el movimiento de las mismas durante la caracterización de sus propiedades magnéticas.

### 3.4.1. Síntesis de nanopartículas $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Se sintetizaron diversas muestras del sistema  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Modificando el solvente utilizado, la rampa de calentamiento y la relación surfactantes/precursores, se obtuvieron muestras de distintos tamaños. En la tabla 3.2 se resumen las condiciones del proceso y la nomenclatura de cada uno de los materiales fabricados. Además de los reactivos detallados, en cada etapa se agregaron 2 mmol de 1,2-octanodiol, el tiempo de reflujo fue en todos los casos de 120 min y la velocidad de calentamiento se refiere a la tasa de variación de la temperatura desde 120 °C hasta la temperatura de reflujo de cada caso. Luego de la primera etapa de síntesis, se extrajeron 5 mL del líquido resultante para caracterizar los núcleos de CoO antes de la formación del recubrimiento.

**Tabla 3.2:** Reactivos y principales parámetros de proceso para la síntesis de nanopartículas  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .  $\text{Co}(\text{acac})_2$ =acetilacetato de Co(II) (mmol),  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ =acetilacetato de Fe (III) (mmol), AO=ácido oleico (mmol), OAm=oleilamina (mmol), S/P=relación surfactantes/precursores (mmol/mmol),  $T_R$ =temperatura de reflujo (°C),  $V_C$ =velocidad de calentamiento(°C/min).

Material	$\text{Co}(\text{acac})_2$	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	AO	OAm	S/P	Solvente	$T_R$	$V_C$	Nomenclatura
CoO	4	—	8	8	4	235 (DFE)	255	5	—
$\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	0.8	1.6	4	4	3.3	79 (DFE)	255	30	<i>CoO/CFO-5</i>
CoO	4	—	8	8	4	235 (DFE)	255	30	—
$\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	0.8	1.6	4	4	3.3	79 (DFE)	255	30	<i>CoO/CFO-8</i>
CoO	4	—	4	4	2	195 (BCE)	285	30	—
$\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	0.8	1.6	4	4	3.3	53 (BCE)	285	30	<i>CoO/CFO-11</i>
CoO	4	—	8	8	4	116 (ODE)	315	30	<i>CoO-5</i>
$\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	0.8	1.6	4	4	3.3	31 (ODE)	315	30	<i>CoO/CFO-9</i>

Una vez lavadas, se prepararon muestras recocidas y sin tratamiento térmico para su caracterización. El resumen de la nomenclatura de cada una de ellas se da en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3:** Nomenclatura de las muestras del sistema CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Material	Nomenclatura (Sin tratamiento térmico)	Nomenclatura (Recocidas)
CoO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>CoO/CFO-5</i>	<i>CoO/CFO-5R</i>
CoO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>CoO/CFO-8</i>	<i>CoO/CFO-8R</i>
CoO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>CoO/CFO-11</i>	<i>CoO/CFO-11R</i>
CoO	<i>CoO-5</i>	<i>CoO-5R</i>
CoO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>CoO/CFO-9</i>	<i>CoO/CFO-9R</i>

### 3.4.2. Síntesis de nanopartículas ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Se sintetizaron muestras del sistema ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con el objetivo de evaluar los efectos del núcleo de CoO en las propiedades del sistema. En la tabla 3.4 se resumen las condiciones del proceso y la nomenclatura del material fabricado. Además de los reactivos detallados, en cada etapa se agregaron 2 mmol de 1,2-octanodiol, el tiempo de reflujo fue en todos los casos de 120 min y la velocidad de calentamiento se refiere a la tasa de variación de la temperatura desde 120 °C hasta la temperatura de reflujo de cada caso. Luego de la primera etapa de síntesis, se extrajeron 5 mL del líquido resultante para caracterizar los núcleos de ZnO antes de la formación del recubrimiento.

**Tabla 3.4:** Reactivos y principales parámetros de proceso para la síntesis de nanopartículas ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Zn(acac)<sub>2</sub>=acetilacetato de Zn(II) (mmol), Fe(acac)<sub>3</sub>=acetilacetato de Fe (III) (mmol), AO=ácido oleico (mmol), OAm=oleilamina (mmol), S/P=relación surfactantes/precusores (mmol/mmol), T<sub>R</sub>=temperatura de reflujo (°C), V<sub>C</sub>=velocidad de calentamiento(°C/min).

Material	Zn(acac) <sub>2</sub>	Fe(acac) <sub>3</sub>	AO	OAm	S/P	Solvente (DFE)	T <sub>R</sub>	V <sub>C</sub>	Nomenclatura
ZnO	3	—	9	9	6	190	255	30	<i>ZnO-4</i>
ZnO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.8	1.6	3	3	3.3	95	255	30	<i>ZnO/CFO-8</i>

Una vez lavadas, se prepararon muestras recocidas para su caracterización denominadas *ZnO/CFO-8R* mediante un tratamiento térmico idéntico al detallado para la muestra *CoO/CFO-8R*.

### 3.4.3. Síntesis de nanopartículas $\text{CoO}/\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Se sintetizaron muestras del sistema  $\text{CoO}/\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  con el objetivo de evaluar la sustitución de Ni en la ferrita de cobalto en estructuras AFM/FiM. En la tabla 3.5 se resumen las condiciones del proceso y la nomenclatura del material fabricado. Además de los reactivos detallados, en cada etapa se agregaron 2 mmol de 1,2-octanodiol, el tiempo de reflujo fue en todos los casos de 120 min y la velocidad de calentamiento se refiere a la tasa de variación de la temperatura desde 120 °C hasta la temperatura de reflujo de cada caso.

**Tabla 3.5:** Reactivos y principales parámetros de proceso para la síntesis de nanopartículas  $\text{CoO}/\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .  $\text{Co}(\text{acac})_2$ =acetilacetato de Co(II) (mmol),  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ =acetilacetato de Fe (III) (mmol), AO=ácido oleico (mmol), OAm=oleilamina (mmol), S/P=relación surfactantes/precusores (mmol/mmol),  $T_R$ =temperatura de reflujo (°C),  $V_C$ =velocidad de calentamiento(°C/min).

Material	Ni(acac) <sub>2</sub>	Co(acac) <sub>2</sub>	Fe(acac) <sub>3</sub>	AO	OAm	S/P	Solvente (DFE)	$T_R$	$V_C$	Nomenclatura
CoO	—	4	—	8	8	4	235	260	20	—
$\text{CoO}/\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.4	0.4	1.6	4	4	3.3	79	260	30	<i>CoO/NCFO-6</i>

Una vez lavadas se prepararon muestras sin recocer, denominadas *CoO/NCFO-6*, y recocidas, denominadas *CoO/NCFO-6R* (las últimas mediante un tratamiento térmico idéntico al detallado para la muestra *CoO/CFO-8R*) para su caracterización.

### 3.4.4. Síntesis de nanopartículas $\text{CoO}/\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x=0-1$ )

Se sintetizaron muestras del sistema  $\text{CoO}/\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  con el objetivo de evaluar los efectos de la sustitución de Zn en la ferrita de cobalto en estructuras AFM/FiM. En la tabla 3.6 se resumen las condiciones del proceso y la nomenclatura del material fabricado. Además de los reactivos detallados, en cada etapa se agregaron 1 mmol de 1,2-octanodiol, el tiempo de reflujo fue en todos los casos de 120 min y la velocidad de calentamiento se refiere a la tasa de variación de la temperatura desde 120 °C hasta la temperatura de reflujo de cada caso. Luego de la primera etapa de síntesis, se extrajeron 5 mL del líquido resultante para caracterizar los núcleos de CoO antes de la formación del recubrimiento.

Una vez lavadas, las muestras sin recocer se sometieron a un tratamiento térmico idéntico al detallado para la muestra *CoO/CFO-8R* y las muestras recocidas, se denominaron *CoO/ZCFO-xR* ( $x=0-1$ ) según la concentración de Zn.

**Tabla 3.6:** Reactivos y principales parámetros de proceso para la síntesis de nanopartículas  $\text{CoO}/\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .  $\text{Co}(\text{acac})_2$ =acetilacetato de  $\text{Co}(\text{II})$  (mmol),  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ =acetilacetato de  $\text{Fe}(\text{III})$  (mmol),  $\text{AO}$ =ácido oleico (mmol),  $\text{OAm}$ =oleilamina (mmol),  $\text{S/P}$ =relación surfactantes/precursores (mmol/mmol),  $T_R$ =temperatura de reflujo ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $V_C$ =velocidad de calentamiento( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

Material	$\text{Zn}(\text{acac})_2$	$\text{Co}(\text{acac})_2$	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	$\text{AO}$	$\text{OAm}$	$\text{S/P}$	Solvente (DFE)	$T_R$	$V_C$	Nomenclatura
$\text{CoO}$	—	1.5	—	3	3	4	94	260	8	—
$\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	—	0.3	0.6	1.5	1.5	3.3	47	260	12	<i>CoO/ZCFO-0</i>
$\text{CoO}/\text{Zn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.075	0.225	0.6	1.5	1.5	3.3	47	260	12	<i>CoO/ZCFO-0.25</i>
$\text{CoO}/\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.15	0.15	0.6	1.5	1.5	3.3	47	260	12	<i>CoO/ZCFO-0.5</i>
$\text{CoO}/\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.225	0.075	0.6	1.5	1.5	3.3	47	260	12	<i>CoO/ZCFO-0.75</i>
$\text{CoO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	0.3	—	0.6	1.5	1.5	3.3	47	260	12	<i>CoO/ZCFO-1</i>

### 3.4.5. Síntesis de nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$

Se sintetizaron muestras del sistema  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  con el objetivo de evaluar los efectos del núcleo de  $\text{CoO}$  en las propiedades del sistema. En la tabla 3.7 se resumen las condiciones del proceso y la nomenclatura del material fabricado. Además de los reactivos detallados, en cada etapa se agregaron 2 mmol de 1,2-octanodiol, el tiempo de reflujo fue en todos los casos de 120 min y la velocidad de calentamiento se refiere a la tasa de variación de la temperatura desde  $120^{\circ}\text{C}$  hasta la temperatura de reflujo de cada caso. Luego de la primera etapa de síntesis, se extrajeron 5 mL del líquido resultante para caracterizar los núcleos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  antes de la formación del recubrimiento.

**Tabla 3.7:** Reactivos y principales parámetros de proceso para la síntesis de nanopartículas  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .  $\text{Zn}(\text{acac})_2$ =acetilacetato de  $\text{Zn}(\text{II})$  (mmol),  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ =acetilacetato de  $\text{Fe}(\text{III})$  (mmol),  $\text{AO}$ =ácido oleico (mmol),  $\text{OAm}$ =oleilamina (mmol),  $\text{S/P}$ =relación surfactantes/precursores (mmol/mmol),  $T_R$ =temperatura de reflujo ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $V_C$ =velocidad de calentamiento( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

Material	$\text{Zn}(\text{acac})_2$	$\text{Co}(\text{acac})_2$	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	$\text{AO}$	$\text{OAm}$	$\text{S/P}$	Solvente (DFE)	$T_R$	$V_C$	Nomenclatura
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	—	1	2	18	18	12	380	260	8	<i>CFO-7</i>
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	2	—	—	3	3	3	129	260	10	<i>CFO/ZnO-10</i>



# Capítulo 4

## Técnicas experimentales

En este capítulo se introducen los fundamentos de las técnicas experimentales utilizadas y se detallan los equipos y protocolos de medición. Los métodos empleados se clasifican en técnicas de caracterización estructural, magnética y óptica. La estructura compleja de las partículas *core/shell* y la interpretación de la relación entre su estructura y propiedades requirió estudios detallados de microscopía electrónica de transmisión y un análisis exhaustivo de las propiedades magnéticas.

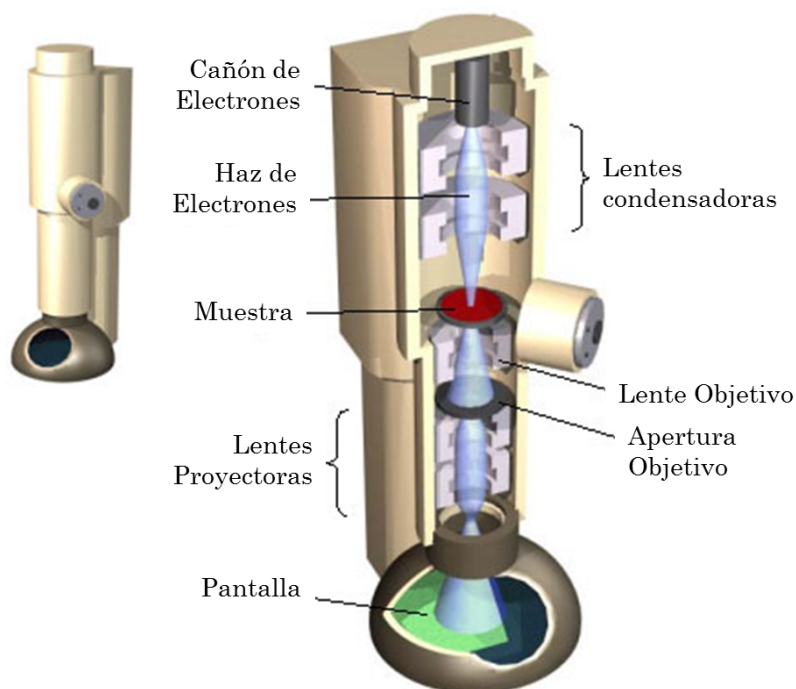
### 4.1. Técnicas de caracterización estructural

#### 4.1.1. Microscopía electrónica de transmisión

Teniendo en cuenta que la nanotecnología requiere la capacidad de interpretar y controlar materiales cuyas dimensiones son menores a los 100 nm, el microscopio electrónico de transmisión (TEM) constituye actualmente una herramienta fundamental. Mientras el ojo humano es capaz de resolver dos entidades separadas alrededor de 0.1 mm, un microscopio óptico moderno permite resolver, en el mejor de los casos, alrededor de 300 nm, lo que no es suficiente para caracterizar la mayoría de las nanoestructuras. La principal limitación de los microscopios ópticos reside en la longitud de onda de la propia luz (400-750 nm), mucho mayor que la longitud de onda de electrones (acelerados con un potencial de 100 kV es de solamente 4 pm). De todas formas un TEM no llega a resoluciones tan pequeñas porque su limitación no tiene que ver con la longitud de onda sino con las lentes necesarias para operar con el haz de electrones [145]. Actualmente, los microscopios modernos alcanzan resoluciones atómicas, por debajo de 0.1 nm, mediante correcciones a la aberración esférica y cromática de las lentes.

Un microscopio TEM (véase el esquema de la figura 4.1) consiste en una columna mantenida en ultra-alto vacío ( $\sim 10^{-9}$  mbar) en cuya parte superior hay un cañón de electrones, que puede ser de emisión termoiónica o de emisión de campo (este último

permite haces de electrones más delgados). Debajo del cañón se encuentra el sistema de iluminación que consiste en un conjunto de lentes condensadoras (lentes magnéticas convergentes de simetría cilíndrica) cuya función es controlar el tamaño y la intensidad del *spot* del haz sobre la muestra. Debajo de la muestra se encuentra la principal lente del microscopio: la lente objetivo. Ésta determina la resolución del equipo y su función es enfocar el haz que atraviesa la muestra sobre una pantalla o cámara CCD, valiéndose también de lentes adicionales conocidas como lentes intermedias (proyectoras).

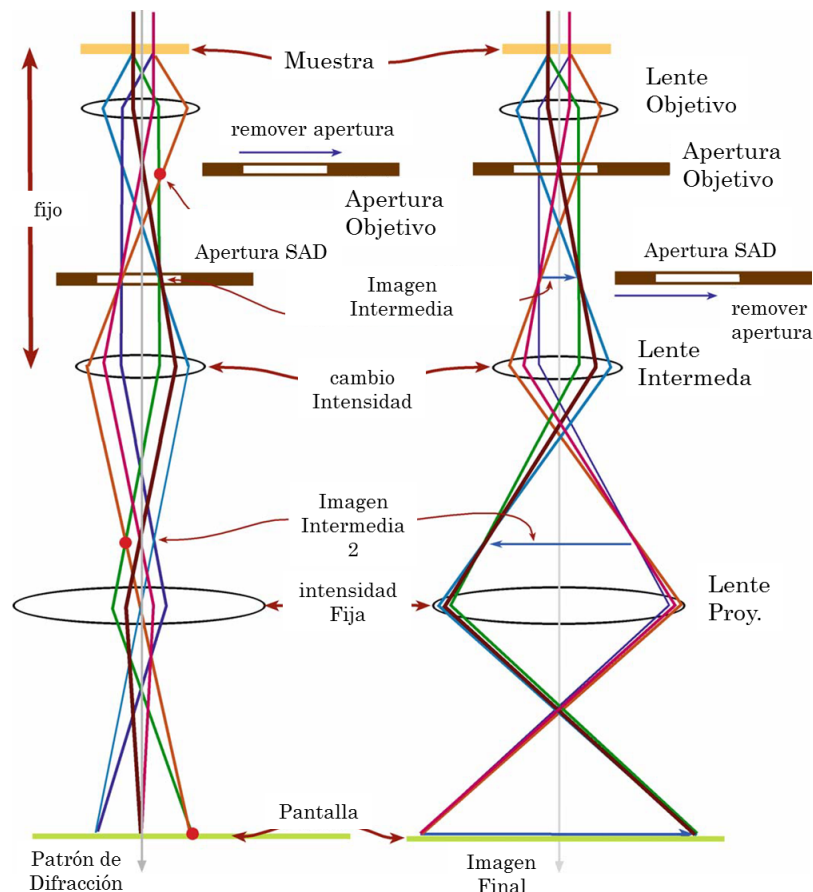


**Figura 4.1:** Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

Los fundamentos del funcionamiento parten de la base de que si la muestra es lo suficientemente delgada, es atravesada por los electrones que se difractan y puede registrarse un patrón de interferencia que contiene información de la estructura cristalina del material. La interacción del haz de electrones con el material genera distintas señales (electrones secundarios, retrodispersados, Auger, rayos-X característicos o electrones transmitidos elástica e inelásticamente, entre otras) que pueden aprovecharse para analizar distintos aspectos del material. Existen distintas técnicas para la formación de imágenes de acuerdo a la señal utilizada para obtenerlas. Si el contraste se da por difracción usualmente se habla de imágenes TEM de *campo claro* (BF) o *campo oscuro* (DF). En cambio, imágenes de *alta resolución* (HRTEM) se obtienen con lo que se denomina contraste de fase. Además también pueden obtenerse imágenes de *barrido-transmisión* (STEM).

La interacción de los electrones al atravesar la muestra da lugar a dos tipos de haces dispersados elásticamente: los haces transmitidos y los haces difractados. Los últimos se difractan en ciertas direcciones específicas que dependen de la estructura cristalina

del cristal. La lente objetivo dispersa los haces a la salida de la muestra creando un *patrón de difracción* en lo que se denomina *plano focal*, y los recombina formando una imagen en el *plano imagen*. En la figura 4.2 se muestran las dos operaciones básicas del equipo: modo difracción y modo imagen. En síntesis, puede decirse que en el modo difracción se ajustan las lentes intermedia y proyectora de modo que en la pantalla se proyecte el patrón de difracción, mientras que en el modo imagen se ajustan para que la pantalla y el plano imagen coincidan [146].



**Figura 4.2:** Las dos operaciones básicas de un TEM: el modo difracción (*izquierda*) y el modo imagen (*derecha*). Adaptado de [146].

Una imagen de campo claro (BF) se obtiene colocando una apertura objetivo para formar la imagen utilizando solamente el haz transmitido (también llamado haz directo) y bloqueando los haces difractados. La imagen obtenida tiene un contraste de difracción pues se verán zonas más oscuras en las regiones de la muestra donde los haces son difractados. En cambio, una imagen de campo oscuro (DF) se forma seleccionando con la apertura objetivo un haz difractado. En este tipo de imágenes se verán zonas más iluminadas asociadas a las regiones de la muestra donde el haz se difracta en la dirección seleccionada. La combinación de ambas imágenes puede ser muy útil, por ejemplo, para interpretar la presencia de precipitados en una matriz, para caracterizar dislocaciones o para interpretar la morfología de nanopartículas. Además, puede obtenerse el patrón de difracción y, por lo tanto, seleccionar un haz difractado en una dirección conocida para

formar una imagen DF. Por otra parte, una imagen de HRTEM se forma a partir de la combinación de haz transmitido y haces difractados. El contraste de la imagen se da por la interferencia de los distintos haces que, debido a la forma en que son dispersados, llegan con distinta fase (*contraste de fase*). Las imágenes de HRTEM permiten alcanzar resolución atómica y, aunque su interpretación no es directa (particularmente en cuanto a la posición absoluta de los átomos en el cristal), son comúnmente utilizadas para estimar distancias entre planos cristalográficos lo que puede emplearse para identificar estructuras cristalinas, inferir su orientación o, por ejemplo, caracterizar maclas u otros defectos. En el modo STEM son posibles a su vez otros tipos de imágenes mediante el barrido del haz sobre la muestra y el uso de un detector anular. Por ejemplo, en imágenes de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) se puede lograr un contraste sensible al número atómico, incluso en imágenes de alta resolución [147].

La preparación de las muestras para TEM puede requerir diversas técnicas de menor o mayor complejidad. Para que los electrones (sometidos a distintas fuerzas debidas al campo electrostático de los átomos) atraviesen la muestra, ésta debe tener un espesor menor a 50 nm. En el caso de los materiales estudiados en la presente tesis, siendo materiales particulados cuyas dimensiones no superan los valores críticos, la preparación de muestras consistió en diluir un coloide de nanopartículas y luego depositar y dejar evaporar una gota sobre una grilla utilizando una pipeta Pasteur. Las grillas son discos de unos 3 mm de diámetro que usualmente consisten en un reticulado delgado de Cu o Au. Todas las muestras analizadas se depositaron en grillas recubiertas por una capa muy delgada de C amorfo (*TedPella 400 mesh copper, ultrathin carbon type-A*), sobre la que quedan soportadas las partículas al evaporarse el solvente .

Se utilizó un microscopio Philips CM200 UT perteneciente al Centro Atómico Bariloche operado a 200 kV, que cuenta con un filamento de emisión termoiónica de  $\text{LaB}_6$  y una lente *Ultra-Twin* que permite alcanzar una resolución de 0.19 nm. Las imágenes obtenidas fueron analizadas con el software ImageJ [148], con el que se estimaron las dimensiones medias de las partículas, se midieron distancias asociadas a las imágenes y se obtuvieron las transformadas de Fourier (FFT) de imágenes de HRTEM.

#### 4.1.2. Cristalografía de rayos X

La cristalografía de rayos X es probablemente la técnica de caracterización estructural más difundida en ciencia de materiales. Permite identificar fases a partir de estructuras conocidas, cuantificar variaciones en los parámetros de red del cristal, estudiar los tamaños de cristalita, sus orientaciones o incluso determinar la estructura cristalográfica de un material desconocido. Los rayos X (RX) son radiación electromagnética con una longitud de onda entre 0.01 y 10 nm, del mismo orden que las distancias que separan los átomos en un cristal. Por lo tanto, al hacer incidir RX en un material, el

haz difractado por éste contiene información estructural sobre los átomos que atraviesa. Similarmente a lo comentado al respecto de la difracción de electrones, los rayos X son dispersados elásticamente en distintas direcciones, interfiriendo entre sí y formando un patrón de difracción.

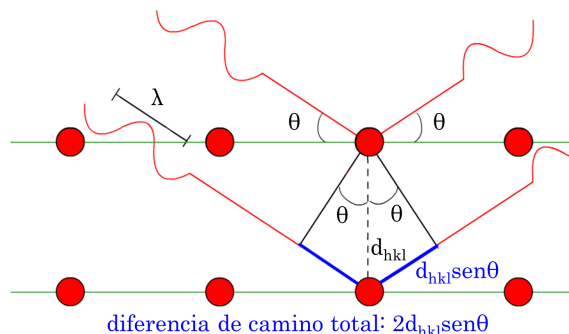
Un difractómetro de RX (DRX) requiere una fuente de RX, generalmente un tubo con un filamento de W que bajo un potencial eléctrico emite electrones que, a su vez, impactan en un ánodo (típicamente Cu, Co o Mo) interactuando con el material que lo compone y emitiendo rayos X. Los RX emitidos forman parte de un continuo de longitudes de onda y, una parte de ellos, tiene una longitud de onda específica dada por el espectro característico del ánodo. En general, se utiliza un filtro o monocromador para seleccionar la longitud de onda característica y poder trabajar con RX monocromáticos. En un DRX el haz de RX monocromático incide en la muestra que, dependiendo de la geometría del equipo, generalmente está localizada entre la fuente y el detector. Los detectores más modernos son electrónicos y pueden ser puntuales, lineales o de área. La geometría de los equipos de DRX dependen de la muestra analizada (monocristales, polvos, películas delgadas, líquidos, etc.). En particular, un difractómetro de polvos utiliza normalmente una configuración denominada Bragg-Brentano que consiste en colocar la fuente y el detector a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra, gracias a lo que se puede variar de forma continua el ángulo  $2\theta$ . Si el tubo de RX está fijo se denomina  $\theta/2\theta$  pero si éste se mueve y la muestra se mantiene fija se denomina  $\theta/\theta$ . Debido a su configuración, en los patrones de difracción de polvos se grafica usualmente la intensidad medida por el detector frente a al ángulo  $2\theta$ . Parte del haz de RX que incide sobre la muestra es dispersado por los electrones de los átomos que componen el material. Esto puede pensarse como se ilustra en la figura 4.3 (modelo de Bragg) donde la radiación incide sobre una red cristalina y se refleja especularmente en los planos atómicos. Los RX dispersados interfieren constructivamente cuando están desfasados un número entero de longitudes de onda y a su vez, el desfase o diferencia de camino óptico depende de la distancia entre los planos y del ángulo de incidencia  $\theta$ . Tal relación se resume en la *ley de Bragg*:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (4.1)$$

en la cual  $\theta$  representa el ángulo formado por el haz incidente y el plano de la superficie de la muestra,  $d_{hkl}$  es la distancia entre dos planos cristalográficos de índice de Miller  $hkl$  y  $\lambda$  es la longitud de onda de los RX. En un polvo los cristales están orientados al azar, por lo que idénticos planos cristalográficos de cristales con distinta orientación van a dispersar los RX en diferentes direcciones. La orientación al azar asegura que al variar el ángulo  $2\theta$  se registrará intensidad dispersada cuando se cumpla la ecuación 4.1. En ese caso,  $d_{hkl}$  será la distancia interplanar del conjunto de cristales que están

orientados de forma tal de que los RX dispersados por ellos alcancen el detector.

El resultado de un análisis de DRX de polvos es un difractograma, es decir un gráfico de la intensidad de RX registrada por el detector frente al ángulo  $2\theta$ , que usualmente varía entre  $10$  y  $120^\circ$ . La posición, intensidad y ancho de los picos contienen información sobre la estructura cristalina y el tamaño de la cristalita, entre otras propiedades y, mediante un análisis de rutina, es posible identificar las fases presentes y obtener cierta información sobre su microestructura.



**Figura 4.3:** Esquema que representa la diferencia de camino óptico entre RX incidentes sobre una red cristalina con un espaciado entre planos  $d_{hkl}$ .

Una contribución importante al estudio de la difracción de RX fue hecha por H. Rietveld en 1967 al mostrar que es posible usar un difractograma para refinar estructuras cristalinas [149]. Mediante un ajuste de cuadrados mínimos, se refinan posiciones atómicas, parámetros de vibración térmica, parámetros de red y perfiles de los picos de modo de obtener el mejor ajuste posible a los datos. Debido al número de ecuaciones no-lineales asociadas al ajuste de cuadrados mínimos, se realiza un proceso iterativo donde es crítico partir de una estructura relativamente conocida. La técnica permite una caracterización cuantitativa confiable de estructuras cristalinas complejas o materiales con múltiples fases, aún frente a la superposición de los picos observados.

En la caracterización estructural de las nanopartículas fabricadas en esta tesis se utilizaron dos difractómetros de polvos, un equipo PANalytical Empyrean (configuración  $\theta/\theta$ ) y otro Philips W1700 (configuración  $\theta/2\theta$ ) pertenecientes al Laboratorio de Materiales del Centro Atómico Bariloche. Ambos cuentan con ánodo de Cu, con una longitud de onda asociada  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ). Se obtuvieron difractogramas con un tamaño de paso de  $0.02$  o  $0.026^\circ$ , en el rango  $15$ - $80^\circ$  con tiempos de adquisición de 1-2 horas (para el difractómetro PANalytical Empyrean) y de 10-15 horas (para el difractómetro Philips W1700). Las muestras tratadas térmicamente (véase sección 3.4) se depositaron sobre un portamuestras de vidrio esmerilado asegurando que el polvo no adquiriera ninguna orientación preferencial. Las muestras sin tratar se depositaron dejando evaporar gotas de la suspensión coloidal sobre el portamuestras. Los datos fueron analizados con el software X'Pert HighScore y los análisis Rietveld se realizaron utilizando el software FullProf [150]. Para el análisis del tamaño de la cristalita se aplicó también la relación de Scherrer (ecuación 4.2) [151], donde se establece que

el ensanchamiento de los picos en un difractograma está estrechamente relacionado al tamaño medio de la cristalita:

$$D = \frac{K\lambda}{B_{hkl} \cos(\theta_{hkl})} \quad (4.2)$$

donde  $K$  es una constante que depende de la forma de la cristalita y usualmente se considera igual a 0.89,  $\lambda$  es la longitud de onda de los RX,  $B_{hkl}$  y  $\theta_{hkl}$  son, respectivamente, el ancho a mitad altura (corregido según el ancho de pico instrumental) y la posición del pico asociado al plano  $hkl$  y  $D$  representa el tamaño medio de la cristalita.

### 4.1.3. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA)

El *análisis térmico* se refiere un conjunto de técnicas que permite estudiar las propiedades de los materiales al variar controladamente su temperatura. El análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) consisten, respectivamente, en el estudio de los cambios de masa y temperatura de una muestra respecto a una referencia. La técnica permite el estudio de transformaciones bajo una atmósfera controlada, por ejemplo la absorción o emisión de gases, eventos de cristalización o cambios endo(exo)térmicos en la estructura cristalina, entre otros. En un instrumento típico, la muestra se coloca en un crisol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o Al que está soportado sobre una balanza de precisión. En otro soporte similar se coloca un crisol utilizado como referencia, estando ambos en contacto con los extremos de una termocupla diferencial. Referencia y muestra se encuentran dentro de un horno que permite calentar (o enfriar) el sistema durante el experimento y por el que circulan ciertos gases (manteniendo una atmósfera inerte o de reacción).

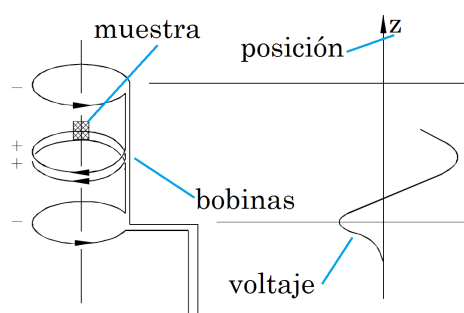
Se utilizó un equipo Shimadzu DTG-60H y se trabajó con rampas de calentamiento de 5 °C/min entre temperatura ambiente y 600 °C. La pérdida de masa de las nanopartículas se analizó para evaluar la contribución del recubrimiento orgánico residual propio del proceso de síntesis a la masa total de cada muestra y la estabilidad del recubrimiento orgánico en muestras recocidas y sin tratar.

## 4.2. Técnicas de magnetometría

### 4.2.1. Magnetómetro SQUID

El SQUID es un magnetómetro inductivo que permite la medición de magnetización en un rango de campo magnético aplicado de hasta 50 kOe o hasta 70 kOe (dependiendo el modelo) y de temperaturas entre 1.9 y 400 K con una resolución de magnetización hasta  $10^{-8}$  emu y de campo de hasta 0.1 Oe [152]. Cuenta con un

imán superconductor y un sistema de detección SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), sigla que da nombre al equipo y que es sensible a muy pequeñas variaciones de flujo magnético. El SQUID consiste en una bobina formada por dos elementos superconductores separados por generalmente dos junturas Josephson [153]. Al mantener una corriente constante en la bobina, las oscilaciones del voltaje entre los materiales superconductores de la bobina están relacionadas con los cambios de fase en las junturas, que dependen de las variaciones del flujo magnético concatenado. Los valores de magnetización (para cada valor de campo o temperatura) se obtienen al ajustar el voltaje obtenido en función de la posición de la muestra dentro de las bobinas como se ejemplifica en la Figura 4.4.



**Figura 4.4:** Esquema que ilustra el dipolo generado al mover la muestra dentro de las bobinas de detección. Del ajuste del valor del voltaje en función de la posición se obtiene el valor de magnetización de la muestra. Adaptado de [152]

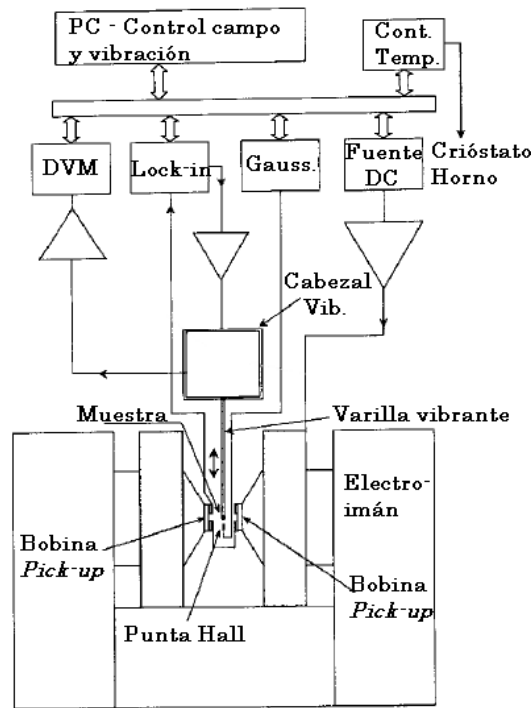
Se utilizaron dos magnetómetros MPMS (*Magnetic property Measurement System - Quantum Design*): un equipo MPMS-5S y otro MPMS-XL7 localizados en el Laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche y en el Laboratorio de Bajas Temperaturas del Departamento de Física de la Universidad de Buenos Aires, respectivamente. Para su uso en ambos equipos, las muestras fueron preparadas colocando la mezcla de nanopartículas con resina epoxy o con PEI (cuya preparación se detalló en la sección 3.2) en cápsulas plásticas que contienen una cantidad de material con un momento magnético total del orden de  $10^{-3}$  emu. Los protocolos de medición se detallan en la sección 2.2.

#### 4.2.2. Magnetómetro VSM

En un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) un material (magnetizado por la aplicación de un campo DC) se hace vibrar mecánicamente dentro de bobinas *pick-up* que registran la tensión inducida por la variación de flujo.

Una parte importante del equipo es el cabezal que vibra solidario a una varilla rígidamente acoplada a la muestra, haciéndola vibrar con una frecuencia y amplitud definidas. La calibración de la magnetización se realiza por software, utilizando una referencia conocida que se coloca en el mismo lugar de la muestra previo al experimento.





**Figura 4.5:** Esquema que ilustra el funcionamiento de un magnetómetro de muestra vibrante. Adaptado de [154]

Usualmente, el campo magnético se genera con un electroimán que permite campos hasta 20 kOe y se registra con una punta Hall, fija en la zona de la muestra. En la figura 4.5 se observa un esquema del equipo, que además puede incorporar un crióstato u horno para trabajar a bajas o altas temperaturas.

Para este trabajo se utilizó un equipo *LakeShore* modelo 7300 con piezas polares de 4 pulgadas que permiten alcanzar campos magnéticos hasta 10 kOe, variando la temperatura entre 77 K y 310 K mediante el uso de un crióstato con  $N_2$  líquido. La sensibilidad del equipo es de  $10^{-5}$  emu. Se realizaron medidas de magnetización en función del campo y magnetización remanente en función del campo de reversión. La preparación de las muestras es equivalente a la detallada para el magnetómetro SQUID.

### 4.2.3. Magnetómetro AC

En un magnetómetro AC, se aplica un campo magnético alterno a la muestra, registrándose el momento magnético, también alterno, de la misma. A diferencia de los protocolos usuales en técnicas como VSM y SQUID, dado que el momento magnético medido depende del tiempo, este tipo de medición permite evaluar propiedades dinámicas de la magnetización.

En una medición típica, un pequeño campo magnético AC superpuesto a un campo DC generan en la muestra un momento magnético variable en el tiempo que se registra con bobinas *pick-up* similarmente a lo que ocurre en un SQUID, pero sin necesidad de

mover la muestra. Mientras la frecuencia y el campo AC sean pequeños, el momento magnético inducido tendrá la forma

$$M_{AC} = \frac{dM}{dH} H_{AC} \sin(\omega t) \quad (4.3)$$

donde  $H_{AC}$  es la amplitud,  $\omega$  es la frecuencia angular del campo aplicado y  $\chi = dM/dH$  es la pendiente de la curva de magnetización en función del campo, es decir la susceptibilidad. Al modificar el campo DC, es posible acceder a distintas susceptibilidades asociadas a diferentes partes de la curva de magnetización en función del campo. La medición es sensible a pequeñas variaciones de esta curva ya que mide directamente su pendiente. A mayores frecuencias, el momento magnético AC ya no sigue la curva de magnetización en función del campo debido a los efectos dinámicos de la muestra. En este caso la susceptibilidad AC (también llamada dinámica) puede no estar en fase con el campo por lo que aparecen dos cantidades: la magnitud de la susceptibilidad ( $\chi$ ) y el cambio de fase ( $\phi$ ). Esta misma situación se puede pensar desde el punto de vista de una susceptibilidad *en fase* o *real* ( $\chi'$ ) y otra susceptibilidad *fuera de fase* o *imaginaria* ( $\chi''$ ). La susceptibilidad imaginaria indica procesos disipativos como por ejemplo corrientes parásitas en materiales magnéticos conductores, procesos de relajación o procesos irreversibles en vidrios de espín o movimiento irreversible de paredes de dominio. Ambas susceptibilidades son sensibles a cambios de fase termodinámicos y mediciones típicas de  $\chi'$  y  $\chi''$  en función de la temperatura, frecuencia, campo DC, amplitud AC son habitualmente utilizadas para evaluar este tipo de fenómenos [155].

En esta tesis se utilizó un magnetómetro AC-DC PPMS (*Physical Property Measurement System - Quantum Design*). El equipo opera a una temperatura entre 1.9 y 350 K, con frecuencias AC entre 10 Hz y 10 kHz y amplitudes de campo AC entre 2 mOe y 15 Oe. Las mediciones fueron realizadas en colaboración con el grupo de Daniele Rinaldi de la Università Politecnica delle Marche, Italia. Se midió la variación de la parte real ( $\chi'$ ) e imaginaria ( $\chi''$ ) de la susceptibilidad magnética con la temperatura (entre 1.9 y 300 K) en función de la frecuencia aplicada (desde 10 Hz hasta 10 kHz) utilizando un campo magnético con una amplitud de 10 Oe.

#### 4.2.4. Balanza de Faraday

A diferencia de los magnetómetros anteriores, basados en métodos inductivos, el principio de funcionamiento de una balanza de Faraday o *magnetómetro de fuerza Faraday* consiste en aplicar un gradiente de campo magnético que produce una fuerza sobre una muestra magnética. La fuerza se mide utilizando una balanza de precisión (alternativamente una celda de carga o un cantilever) y, conocido el gradiente de campo aplicado, es posible relacionarla directamente a la magnetización, obteniendo una medida absoluta de la misma. Un gradiente conocido en la dirección vertical se obtiene

utilizando dos pares de bobinas Helmholtz que generan campos opuestos, de modo que la fuerza aumente (o disminuya) la lectura del peso de la muestra.

Se utilizó un magnetómetro desarrollado y construido en la División de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche. Cuenta con un electroimán *Bruker* de 10 pulgadas con el que fueron aplicados campos hasta 10 kOe y una microbalanza *Cahn* modelo 1000 que permite una resolución aproximada de  $5 \cdot 10^{-5}$  emu. El equipo tiene un horno incorporado con un flujo de gas permitiendo variar la temperatura entre temperatura ambiente y 800 °C bajo atmósfera controlada. Se estudiaron muestras de nanopartículas obtenidas evaporando el solvente de la suspensión coloidal sobre un crisol de cuarzo, se midió la magnetización en función de la temperatura hasta 600 °C con una rampa de 1 °C/min.

#### 4.2.5. Trazador de ciclos de histéresis AC

Se utilizó un equipo para la adquisición de ciclos de histéresis (*AC hysteresis loop tracer*). Éste cuenta con un generador de campo magnético alterno de frecuencia fija en 80 kHz o 100 kHz con dos campos de operación hasta 77 Oe o hasta 160 Oe. El generador consta de un electroimán con núcleo de ferrita y un *gap* de 30 cm donde se aloja la muestra. El electroimán, junto a un banco de capacitores forman un circuito tanque que es alimentado por una fuente de alta tensión a la frecuencia de resonancia del circuito. El sensor está formado por un par de bobinas en oposición compensadas que, en ausencia de la muestra, generan un voltaje de fondo. El sensor se conecta a un amplificador que permite alcanzar una sensibilidad de  $10^{-4}$  emu para un volumen típico de muestra ( $0.54 \text{ cm}^3$ ). Integrando el voltaje del sensor se obtiene el momento magnético de la muestra. Una tercer bobina con núcleo de aire se utiliza para medir el valor de campo  $H$ . Los voltajes del sensor y la bobina de campo se registran en función del tiempo mediante un osciloscopio.

El equipo fue desarrollado en la División de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche y fue utilizado para adquirir ciclos de histéresis a una frecuencia de 100 kHz con un campo aplicado hasta 77 Oe en nanopartículas dispersas en tolueno.

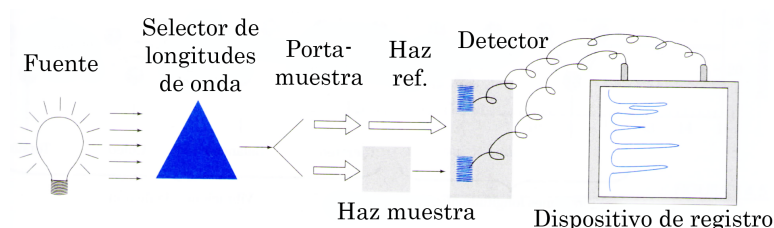
### 4.3. Técnicas de caracterización óptica

#### 4.3.1. Espectroscopía UV-Vis

Los materiales pueden absorber radiación y promover electrones a estados excitados que luego decaen en forma de calor o emisión de radiación. Las características de tal absorción brindan entonces información sobre los estados electrónicos. La espectroscopía Ultravioleta-Visible consiste en adquirir un espectro de absorción fotónica de una sustancia en el rango desde el ultravioleta hasta el visible ( $\sim 200\text{-}750 \text{ nm}$ ). La absorción del material en tal rango espectral permite la caracterización de moléculas

orgánicas debido a que la energía del haz es suficiente para causar la promoción de electrones en enlaces  $\pi$ , presentes en compuestos orgánicos no saturados conjugados [156]. La misma técnica puede ser empleada para caracterizar materiales sólidos inorgánicos, particularmente semiconductores, donde es esperable una absorción de energía debido transiciones electrónicas del orden de la energía del haz incidente [157].

Un espectrofotómetro, como se ilustra en la figura 4.6, consiste en seleccionar ciertas longitudes de onda de una fuente de radiación y hacer incidir, simultáneamente, el haz sobre una muestra y una referencia; solo parte del haz las atraviesa y se transmite a un detector que compara las señales y permite medir la fracción del haz absorbida por la muestra. Se utilizó un espectrómetro UV-Visible *Perkin Elmer Lambda 45* que



**Figura 4.6:** Diagrama esquemático de un espectrofotómetro. Adaptado de [156].

cuenta con una fuente que genera radiación con una longitud de onda entre 190 y 1100 nm. El equipo pertenece al Laboratorio de Química Analítica del Centro Atómico Bariloche. Se obtuvieron espectros a temperatura ambiente en el rango 250-700 nm de nanopartículas dispersas en hexano dispuestas en cubetas de cuarzo. Como blanco se utilizó una cubeta de cuarzo de las mismas características donde se colocó el mismo solvente que mantiene dispersas las nanopartículas.

### 4.3.2. Espectroscopía de fotoluminiscencia

La luminiscencia consiste en la emisión de radiación electromagnética desde un estado excitado que, si se produce por la absorción de fotones, se denomina fotoluminiscencia. Un espectrómetro de fotoluminiscencia es un equipo complementario a un espectrómetro UV-Vis que registra la emisión de radiación de una muestra sobre la que incide un haz con cierta energía determinada. El espectro de emisión adquirido representa la energía de los fotones emitidos al relajar el material desde el estado excitado.

Se utilizó un espectrofluorómetro *Horiba FluoroMax-4P* que cuenta con una lámpara de Xe de 150 W, un detector de emisión entre 200 y 850 nm con una resolución de 0.2 nm, permitiendo tiempos de intergración entre 1 ms y 160 s. El equipo pertenece al Laboratorio de Química Analítica del Centro Atómico Bariloche. Se obtuvieron espectros a temperatura ambiente en el rango 350-700 nm con una excitación de 350 nm de nanopartículas dispersas en hexano dispuestas en cubetas de cuarzo. Como blanco se utilizó una cubeta de cuarzo de las mismas características donde se colocó hexano.

## Capítulo 5

# Aumento de la anisotropía magnética efectiva en nanopartículas bimagnéticas

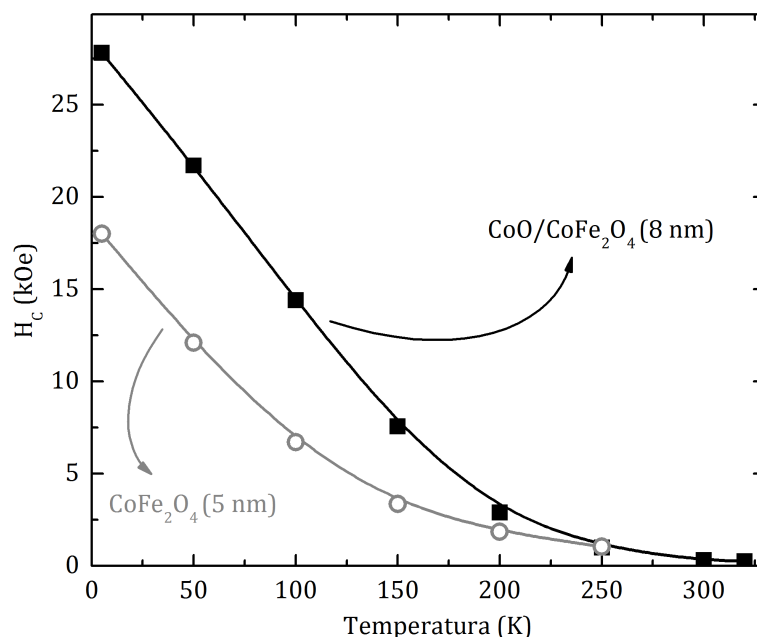
### 5.1. Antecedentes

La búsqueda de materiales magnéticos más potentes y/o eficientes para imanes permanentes o medios de grabación magnética motiva la fabricación de nuevas nanoestructuras y uno de los principales desafíos en la ingeniería de este tipo de materiales está dado por el límite impuesto por el superparamagnetismo. Si bien nuevas propiedades aparecen al reducir el tamaño, la energía de anisotropía magnética también disminuye y puede resultar comparable a la energía térmica, teniendo como consecuencia la fluctuación del momento magnético siguiendo un comportamiento superparamagnético, tal como se introdujo en el capítulo 2.

El progreso en la producción de nanopartículas magnéticas avanzadas se basa en la sinergia entre nuevas técnicas de fabricación (algunas de las cuales fueron discutidas en la sección 3.3) y la comprensión de los procesos que gobiernan el comportamiento magnético del material. En este sentido, la posibilidad de fabricar nanopartículas que combinan materiales con distinto orden y/o anisotropía magnética agregó nuevos grados de libertad al control de propiedades magnéticas específicas [43, 47].

Recientemente, nanopartículas *core/shell* invertidas del sistema  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  demostraron un importante incremento de la coercitividad a baja temperatura, comparadas con nanopartículas monofásicas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , tal como se ilustra en la figura 5.1. La interacción de intercambio en la interfaz entre el núcleo AFM y el recubrimiento FiM permite estabilizar el momento magnético, incrementando la anisotropía efectiva y la temperatura de bloqueo [44]. Pero la complejidad de este tipo de estructuras agrega nuevos factores que dificultan el análisis: la presencia de interacciones intra e

inter-partícula, la combinación de anisotropías magnetocristalina, de forma y de superficie, la calidad de las interfaces, así como el rol de la morfología o la distribución de tamaños de las distintas fases. Tales factores actúan de forma simultánea, alterando el mapa de barreras de energía y, en consecuencia, alterando el proceso de reversión de la magnetización y determinando las principales propiedades que definen las perspectivas tecnológicas del material.



**Figura 5.1:** Evolución del campo coercitivo frente a la temperatura para nanopartículas *core/shell*  $\text{CoO/CoFe}_2\text{O}_4$  y nanopartículas monofásicas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Adaptado de [44].

Dada su simplicidad y la posibilidad de ajustar mejor los parámetros intervinientes, las interacciones en la interfaz entre dos materiales magnéticos fueron ampliamente estudiadas en películas delgadas [51, 79, 99] y solo en los últimos años se reportaron estudios sistemáticos en nanopartículas bimagnéticas, de los que se desprende que aún hay terreno para explorar la posibilidad de diseñar nuevos materiales basados en este tipo de sistemas [47, 91, 158, 159].

Las propiedades de nanopartículas bimagnéticas se espera que sean fuertemente dependientes de la calidad de la interfaz, del tamaño relativo de sus componentes, de las características de las interacciones entre ellos, de su morfología y de los efectos de superficie. Tales posibilidades representan distintos enfoques posibles para el diseño de nuevos materiales basados en nanopartículas bimagnéticas y se buscará abordarlos, al menos parcialmente, en el presente capítulo. Se discutirán en primer lugar los resultados asociados a los efectos de tamaño de nanopartículas *core/shell*  $\text{CoO/CoFe}_2\text{O}_4$ ; a continuación se mostrarán los efectos de un tratamiento térmico sobre el acoplamiento en la interfaz y por último se tratarán los efectos de las interacciones magnéticas y cómo éstas definen las propiedades del sistema.

## 5.2. Nanopartículas CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Efectos de tamaño

Con el objetivo de interpretar la relación entre los distintos factores que definen el endurecimiento magnético del material a través del aumento de la anisotropía magnética, se sintetizaron tres sistemas de nanopartículas CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con un diámetro medio de 5, 8 y 11 nm y se estudiaron sus propiedades estructurales y magnéticas.

### 5.2.1. Morfología y caracterización estructural

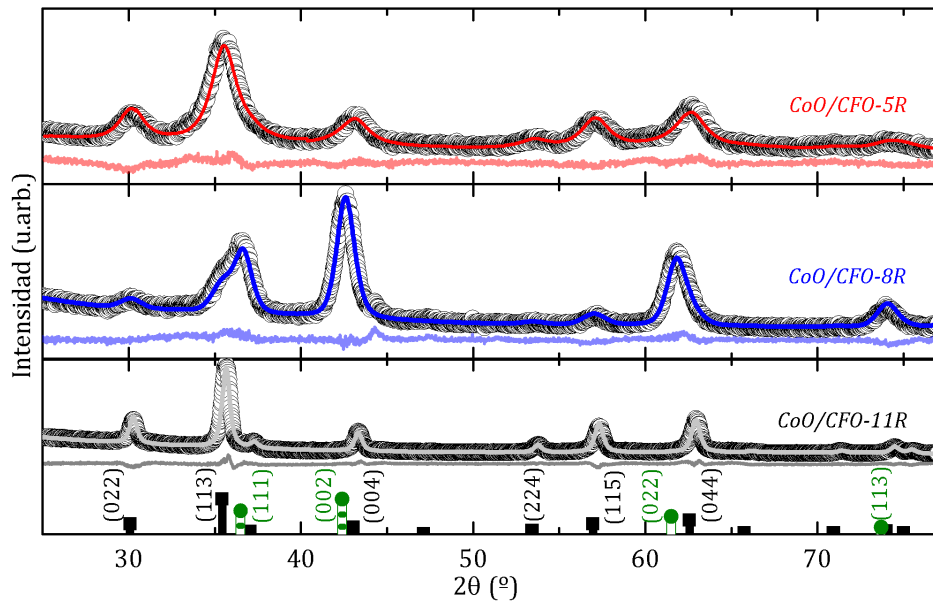
Las muestras fueron sintetizadas y tratadas térmicamente de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.4. Su nomenclatura y los principales resultados de la caracterización estructural se resumen en la tabla 5.1.

**Tabla 5.1:** Principales parámetros estructurales de nanopartículas CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> recocidas: diámetro medio del núcleo  $\langle D_C \rangle$  y diámetro medio total  $\langle D_{NP} \rangle$  con su desvío estándar ( $\sigma_{NP}$ ) medidos en el TEM, tamaño medio de la cristalita de CoO ( $D_{CoO}$ ) y de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $D_{CFO}$ ) estimados mediante DRX. Todos los valores están expresados en nm.

Muestra	TEM			DRX	
	$\langle D_C \rangle$	$\langle D_{NP} \rangle$	$\sigma_{NP}$	$D_{CoO}$	$D_{CFO}$
<i>CoO/CFO-5R</i>	2.6	5.1	0.9	2	4.5
<i>CoO/CFO-8R</i>	3.8	8.2	1.2	6	6
<i>CoO/CFO-11R</i>	6.0	11.3	1.7	—	14

Los difractogramas de RX se muestran en la figura 5.2 donde se detallan, para comparar, las posiciones de las reflexiones de CoO y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> *bulk*. Las reflexiones asociadas a la ferrita pueden detectarse claramente en los 3 sistemas, aunque la contribución del CoO domina el difractograma de la muestra *CoO/CFO-8R* a primera vista no es posible resolverla para *CoO/CFO-5R* y *CoO/CFO-11R*. Para profundizar el análisis, se realizaron refinamientos mediante el método Rietveld (líneas sólidas de la figura 5.2), a partir de los cuales se estimaron los tamaños medios de la cristalita de CoO ( $D_{CoO}$ ) y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $D_{CFO}$ ) en cada una de las muestras. Si bien para las muestras *CoO/CFO-5R* y *CoO/CFO-8R* se identificó un  $D_{CoO} \sim 2$  nm y  $D_{CoO} \sim 6$  nm, respectivamente, para *CoO/CFO-11R* no fue posible identificar un  $D_{CoO}$  probablemente debido a las diferencias en el ancho de las reflexiones de ambas fases y a la fracción volumétrica del CoO (entre el 10 y el 15 %).

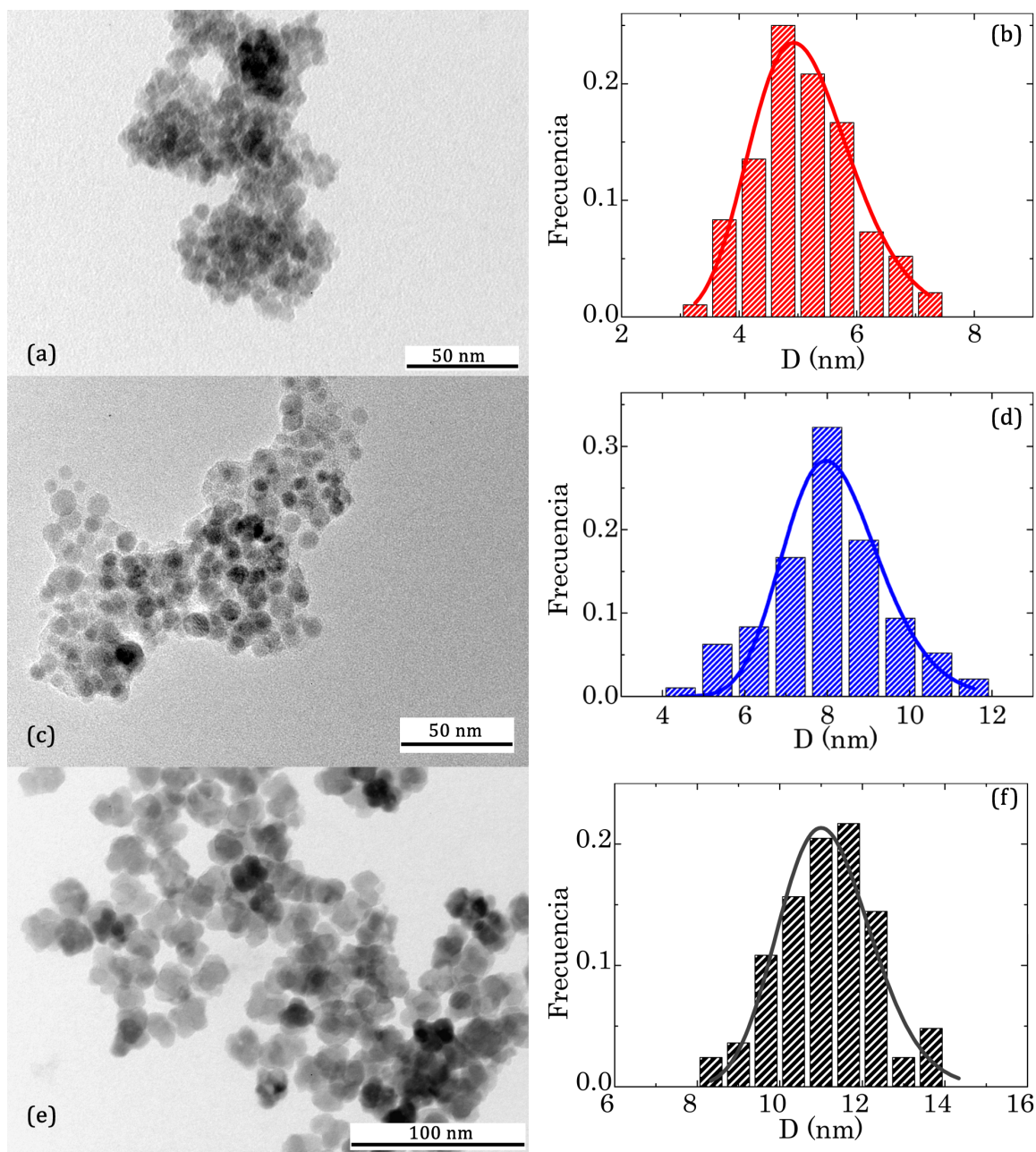
El tamaño, la estructura y la morfología de las nanopartículas se analizaron mediante microscopía TEM. En la figura 5.3 se muestran imágenes TEM de campo claro representativas de las muestras junto con histogramas que indican la dispersión de tamaños observada. Los histogramas se ajustaron con una función lognormal (véase subsección 2.2.3) a partir de la cual se obtuvo un diámetro medio,  $\langle D_{NP} \rangle$ , y una dis-



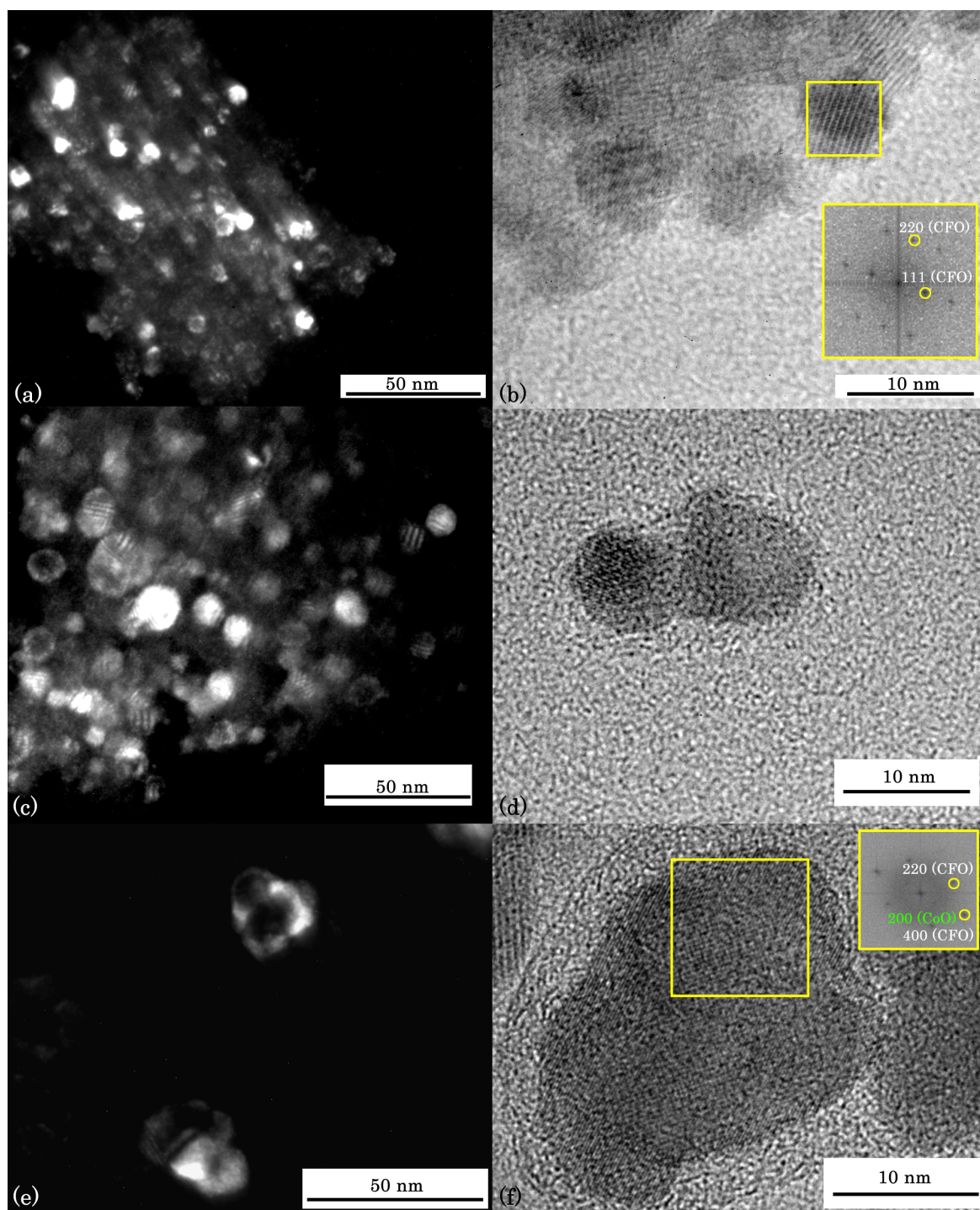
**Figura 5.2:** Difractogramas de RX de nanopartículas  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  recocidas de 5 nm ( $\text{CoO}/\text{CFO-5R}$ ), 8 nm ( $\text{CoO}/\text{CFO-8R}$ ) y 11 nm ( $\text{CoO}/\text{CFO-11R}$ ). Las líneas llenas representan el ajuste de los datos mediante el método Rietveld (con sus errores). Las líneas verticales llenas y punteadas indican las posiciones de las reflexiones de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{CoO}$  *bulk*, respectivamente.

persión de tamaños,  $\sigma_{NP}$ , dados por la media y el desvío estándar, respectivamente. Imágenes HRTEM, presentadas en la figura 5.4b,d,f revelan un contraste diferente para núcleo y recubrimiento que sugiere una estructura *core/shell*. En dichas imágenes se midió la distancia interplanar asociada a distintos cristales mediante la FFT asociada a distintas zonas de la imagen, lo que permitió identificar orientaciones cristalográficas diferentes para núcleo y recubrimiento. Por ejemplo, en la figura 5.4b se muestran distancias interplanares de 0.49 nm y de 0.31 nm que coinciden con las  $d_{111}$  y  $d_{220}$  del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  respectivamente. Las distintas orientaciones cristalográficas de núcleo y recubrimiento se evidencian en la figura 5.4f, la FFT de una zona de la imagen (mostrada en el recuadro de la misma figura) revela distancias interplanares asociadas a la  $d_{200}$  de  $\text{CoO}$ ,  $d_{400}$  y  $d_{220}$  de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Cabe destacar que mientras el material orgánico residual de la síntesis evita la coalescencia de las nanopartículas de las muestras  $\text{CoO}/\text{CFO-5R}$  y  $\text{CoO}/\text{CFO-8R}$ , para las nanopartículas de mayor tamaño se observan agregados uniformes formados, cada uno, por un pequeño número de partículas. Esta característica fue reportada anteriormente [7, 160, 161] y puede ser atribuida a la menor relación surfactante/precursor empleada, que favorecería la aglomeración durante la síntesis. Con el objetivo de confirmar la morfología de las muestras se analizaron imágenes TEM de campo oscuro (figura 5.4a,c,e) registradas posicionando la apertura objetivo en el anillo de difracción asociado a la familia de planos (111) o (220) del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . El contraste observado permitió estimar el tamaño medio del recubrimiento que resultó equivalente a 1.3, 2.2 y 2.6 nm para las muestras  $\text{CoO}/\text{CFO-5R}$ ,  $\text{CoO}/\text{CFO-8R}$  y  $\text{CoO}/\text{CFO-11R}$  respectivamente.





**Figura 5.3:** (a,c,e) Imágenes TEM de campo claro y (b,d,f) histogramas que representan la distribución de tamaños de nanopartículas  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de las muestras (a,b)  $\text{CoO}/\text{CFO-5R}$ , (c,d)  $\text{CoO}/\text{CFO-8R}$  y (e,f)  $\text{CoO}/\text{CFO-11R}$ . Las líneas llenas representan el ajuste de los histogramas mediante una función lognormal.



**Figura 5.4:** (a,c,e) Imágenes TEM de campo oscuro (construidas con las reflexiones 111 o 220 del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) y (b,d,f) imágenes TEM de alta resolución de nanopartículas  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de las muestras (a,b)  $\text{CoO}/\text{CFO-5R}$ , (c,d)  $\text{CoO}/\text{CFO-8R}$  y (e,f)  $\text{CoO}/\text{CFO-11R}$ . Los recuadros muestran las FFT de zonas seleccionadas y las familias de planos asociadas.

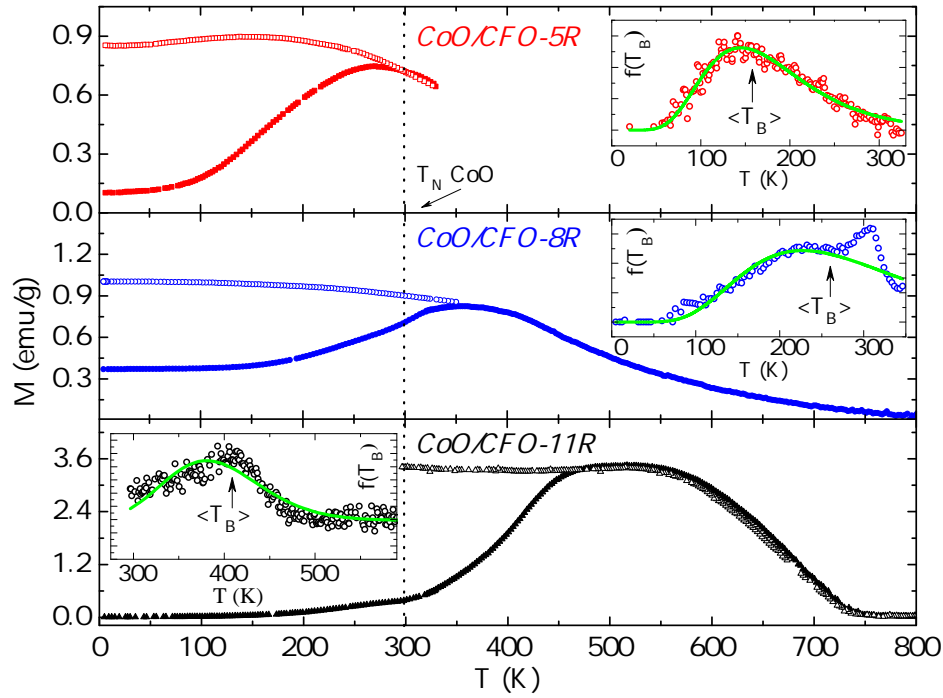
Puede notarse también que el tamaño medio de la ferrita estimado mediante DRX es mayor que el tamaño obtenido por TEM. Ambas técnicas revelan información diferente: mientras que las imágenes TEM proveen una estimación del tamaño a partir de una proyección bidimensional del recubrimiento, la DRX está asociada al volumen de la cristalita; y en experimentos de DRX, los cristales de mayor volumen contribuyen más a la intensidad difractada. Además, los nanocristales de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crecen sobre las semillas de CoO por lo que podrían tener cierta orientación preferencial, como fue observado anteriormente [44, 94]. Dada la morfología y el tamaño de los aglomerados de la muestra *CoO/CFO-11R*, esta diferencia resulta aún mayor.

### 5.2.2. Propiedades magnéticas

La dependencia con temperatura de la magnetización bajo los protocolos ZFC y FC para las tres muestras estudiadas se reporta en la figura 5.5. Mediciones entre 5 y 330 K se realizaron utilizando un magnetómetro SQUID, mientras que mediciones entre 300 y 800 K fueron realizadas en una balanza de Faraday, aplicando en ambos casos un campo magnético de 100 Oe. En todas las muestras se observa un comportamiento SPM a altas temperaturas y un bloqueo progresivo del momento magnético de las nanopartículas al disminuir la temperatura, de acuerdo a su distribución de energías de barrera. Debe destacarse también la anomalía observada para la magnetización ZFC cerca de 300 K para las muestras de 8 y 11 nm, que estaría asociada a  $T_{N-CoO}$ , temperatura a la cual la energía de barrera que gobierna el proceso de relajación tiene un cambio brusco debido a la pérdida de orden AFM en el núcleo. Las curvas ZFC muestran un máximo que se desplaza a temperaturas más altas conforme aumenta el tamaño de las nanopartículas.

La distribución de energías de barrera, y consecuentemente de temperaturas de bloqueo  $f(T_B)$ , se calculó de acuerdo a la ecuación 2.14. Los recuadros de la figura 5.5 muestran las distribuciones  $f(T_B)$  halladas, ajustadas con una función lognormal. Se encontró que al aumentar el tamaño, la  $\langle T_B \rangle$  aumenta de 167 K para nanopartículas de 5 nm a 271 K y 388 K para nanopartículas de 8 y 11 nm respectivamente. Tales valores resultan mayores que los encontrados para nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con volúmenes equivalentes de ferrita [45, 162, 163] gracias a la mayor estabilidad térmica del momento magnético debido al acople con el núcleo AFM.

Otra mirada acerca del endurecimiento magnético se obtiene al analizar ciclos de histéresis medidos a baja temperatura. La figura 5.6 muestra curvas  $M(H)$  para los tres sistemas medidos a 5 K y 300 K, donde se observa un incremento sistemático del  $H_C$  (a 5 K) desde 21.5 kOe a 30.8 kOe cuando se reduce el tamaño entre 11 y 5 nm. Resulta interesante señalar que todos los valores obtenidos son mayores al máximo  $H_C \sim 20$  kOe reportado hasta el momento para CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, obtenido para nanopartículas de 16-



**Figura 5.5:** Dependencia de la magnetización con la temperatura para nanopartículas de  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  con un tamaño medio de 5, 8 y 11 nm. En los recuadros se muestra la distribución de temperaturas de bloqueo  $f(T_B)$ , ajustadas por una función lognormal. La línea punteada indica la  $T_N$  para el  $\text{CoO}$  bulk.

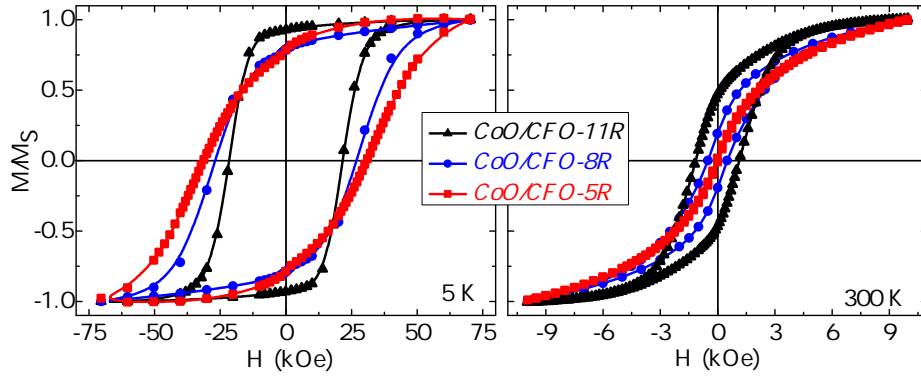
**Tabla 5.2:** Resumen de la caracterización magnética de nanopartículas  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : campo coercitivo ( $H_C$ ) a 5 y 300 K, remanencia reducida ( $M_R/M_S$ ) a 5 y 300 K y temperatura de bloqueo media,  $\langle T_B \rangle$ .

Muestra	$H_C$ , 5 K (kOe)	$H_C$ , 300 K (kOe)	$M_R/M_S$ , 5 K —	$M_R/M_S$ , 300 K —	$\langle T_B \rangle$ (K)
<i>CoO/CFO-5R</i>	30.8	0	0.77	0	167
<i>CoO/CFO-8R</i>	27.8	0.5	0.78	0.13	271
<i>CoO/CFO-11R</i>	21.5	1.1	0.93	0.42	388

20 nm mediante métodos de descomposición térmica [164, 165] o para nanopartículas de 40 nm obtenidas mediante co-precipitación [166]. Cuando la temperatura aumenta, una fracción de las nanopartículas entra en régimen SPM de acuerdo a  $f(T_B)$  y el  $H_C$  disminuye. Mientras nanopartículas de 11 nm presentan una dependencia más suave, el  $H_C$  de nanopartículas de 5 nm disminuye abruptamente. En consecuencia, los ciclos de histéresis medidos a 300 K (mediante un magnetómetro VSM) son esencialmente diferentes a los observados a baja temperatura, obteniéndose un  $H_C$  más grande para las nanopartículas de mayor tamaño. Las principales propiedades magnéticas se resumen en la tabla 5.2.

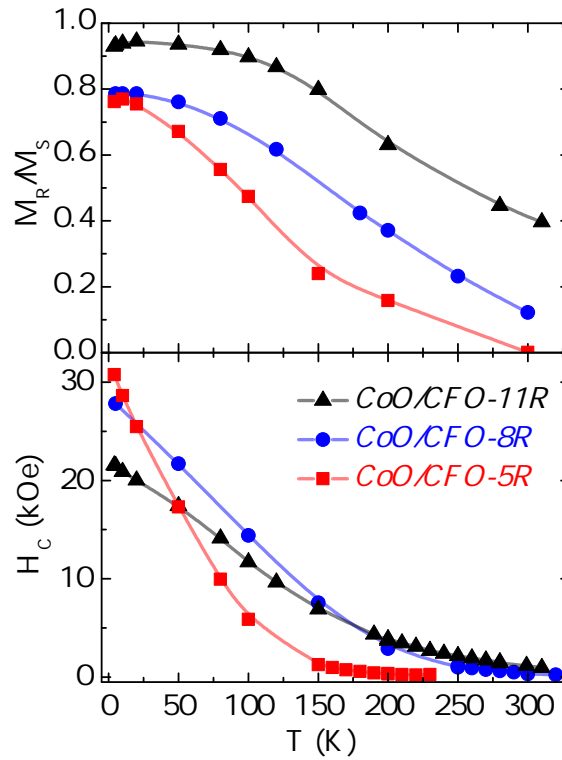
El  $H_C$  y la remanencia reducida ( $M_R/M_S$ ) disminuyen con la temperatura, de acuerdo a lo mostrado en la figura 5.7. A 5 K,  $M_R/M_S$  cae de 0.93 a 0.77 al reducir el tamaño de las nanopartículas de 11 a 5 nm. A su vez, similarmente a lo observado para el  $H_C$ , la  $M_R/M_S$  de *CoO/CFO-5R* disminuye rápidamente al aumentar la temperatura,





**Figura 5.6:** Ciclos de histéresis para nanopartículas de CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con un tamaño medio de 5, 8 y 11 nm medidos a 5 K y 300 K.

mientras que la dependencia de nanopartículas más grandes es más suave. De esta forma, a temperatura ambiente,  $M_R/M_S$  resulta 0, 0.1 y 0.4 para nanopartículas de 5, 8 y 11 nm respectivamente. Por otra parte, resulta significativo que no se observan corrimientos en los ciclos de histéresis medidos a 5 K, previo enfriado de las muestras desde 320 K con un campo aplicado entre 20-40 kOe. Esta ausencia de *exchange-bias* puede atribuirse a una elevada energía de intercambio en la interfaz, mayor que la energía de anisotropía del AFM [47], como se analizará más adelante.



**Figura 5.7:** Variación de  $H_C$  y  $M_R/M_S$  para nanopartículas de CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con un tamaño medio de 5, 8 y 11 nm medidos a 5 K y 310 K.

### 5.2.3. Discusión

La descomposición térmica de compuestos organometálicos mediante el método *heat-up* involucra numerosos parámetros a controlar: velocidad de calentamiento, temperatura de reflujo, tiempo de reflujo, relación de concentraciones entre surfactantes y precursores, entre otras. El control de tales variables demostró ser fundamental para fabricar nanopartículas con diversas características [46, 128, 130] y permitió aquí diseñar y fabricar nanopartículas de distintos tamaños y con una morfología *core/shell*.

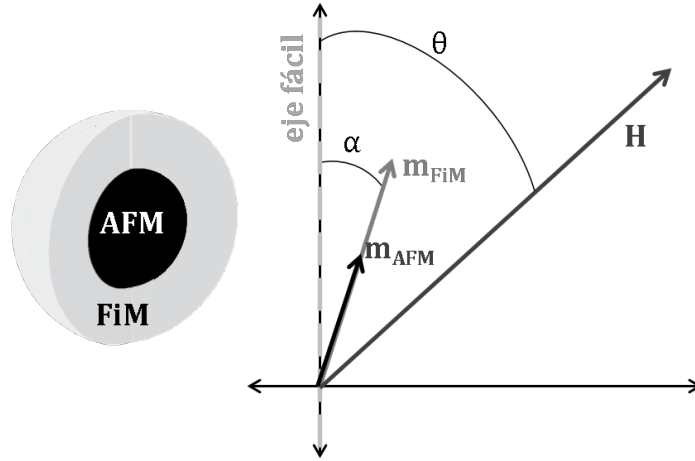
Durante la síntesis, el proceso de nucleación tiene lugar luego de la descomposición de los compuestos organometálicos, lo que incrementa la concentración de iones por sobre el límite de nucleación. Una tasa de calentamiento más baja resulta en un proceso de descomposición más homogéneo, consecuentemente, un número grande de iones se usan para la formación de un gran número de núcleos. Por otra parte, una elevada tasa de calentamiento trae aparejada una descomposición menos homogénea que lleva a un menor número de núcleos y cristales más grandes. Según los resultados aquí presentados, una tasa más baja produce núcleos más pequeños,  $\langle D_C \rangle \sim 3$  nm, mientras que una tasa más alta lleva a núcleos más grandes de  $\langle D_C \rangle \sim 6$  nm.

El conjunto de las mediciones magnéticas realizadas demuestra que se registra un endurecimiento magnético y un aumento de la estabilidad térmica de la magnetización para todos los tamaños estudiados. Ningún material basado en  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  presenta un  $H_C$  a baja temperatura superior a 20 kOe. Aquí se muestra que, en nanopartículas multicomponentes, es posible llevar este valor hasta  $\sim 31$  kOe, lo que constituye más de un 50 % de aumento.

De acuerdo al análisis de Fulcomer y Charap aplicado a nanopartículas AFM embebidas en un material FM(FiM) [167], si se asume que los ejes fáciles del AFM y del FiM están alineados y que el AFM contribuye con un momento magnético no compensado, se puede calcular la energía libre según la ecuación 2.18. Luego, al no observarse *exchange-bias* pero sí un fuerte aumento de  $H_C$  en el sistema estudiado, siguiendo el análisis de la sección 2.2.5, puede asumirse que  $K_{AFM}V_{AFM} \ll J_{EX}$ , de modo que en la ecuación 2.18  $\alpha = \beta$  y la energía libre resulta:

$$E = -H(m_{FiM}V_{FiM} + m_{AFM}V_{AFM})\cos(\theta - \alpha) + (K_{FiM}V_{FiM} + K_{AFM}V_{AFM})\sin^2\alpha - J_{EX} \quad (5.1)$$

donde  $H$  es el campo magnético aplicado,  $J_{EX}$  la constante de intercambio en la interfaz,  $m_{FiM}$  es la magnetización del FiM normalizada por el volumen del FiM ( $V_{FiM}$ ),  $m_{AFM}$  es la magnetización del AFM normalizada por el volumen del AFM ( $V_{AFM}$ ),  $K_{FiM}$  es la anisotropía magnética del FiM,  $\alpha$  es el ángulo entre  $m_{FiM}$ ,  $m_{AFM}$  y el eje fácil y  $\theta$  es el ángulo entre  $H$  y el eje fácil (véase el esquema de la figura 5.8). Luego, al minimizar la energía, se puede calcular el campo coercitivo a  $T=0$  K para un sistema



**Figura 5.8:** Diagrama esquemático de la magnetización de dos materiales AFM y FiM, con ejes fáciles paralelos entre sí, frente a la aplicación de un campo magnético  $H$ .

de nanopartículas AFM/FiM orientadas al azar que resulta:

$$H_C = 0.96 \frac{K_{FiM}V_{FiM} + K_{AFM}V_{AFM}}{m_{FiM}V_{FiM} + m_{AFM}V_{AFM}} \simeq 0.96 \frac{K_{FiM}}{m_{FiM}} + 0.96 \frac{K_{AFM}V_{AFM}}{m_{FiM}V_{FiM}} \quad (5.2)$$

Por otra parte, de acuerdo a la teoría del superparamagnetismo, el tiempo de relajación  $\tau$  varía exponencialmente con la barrera de energía (ecuación 2.7), de modo que teniendo en cuenta la ecuación 5.1, podemos definir la temperatura de bloqueo de un sistema de nanopartículas *core/shell* con un AFM y FiM fuertemente acoplados según:

$$\Delta E = K_{FiM}V_{FiM} + K_{AFM}V_{AFM} = \ln(\tau_M/\tau_0)k_B\langle T_B \rangle \quad (5.3)$$

donde  $\tau_M \sim 100$  s  $\tau_0 \sim 10^{-9}$  s representan el tiempo de medición (magnetómetro SQUID) y el tiempo de relajación característico del material respectivamente y  $k_B$  la constante de Boltzmann.

A pesar de la complejidad del sistema, el modelo simplificado descripto previamente permite describir en forma correcta la variación de  $\langle T_B \rangle$  y  $H_C$  para distintos tamaños de las nanopartículas. Mientras  $\langle T_B \rangle$  aumenta al aumentar el volumen de las fases magnéticas (ponderadas por sus correspondientes anisotropías), la reversión de la magnetización está gobernada por la relación  $V_{AFM}/V_{FiM}$ . Estas ecuaciones son consistentes con los resultados reportados para películas delgadas AFM/FiM, donde el acoplamiento es más efectivo al disminuir el espesor de la capa FiM [78, 79, 168].

Para evaluar la  $\langle T_B \rangle$  y el  $H_C$  a partir de las ecuaciones 5.3 y 5.2 es necesario realizar una estimación razonable de los volúmenes magnéticos de cada fase. La caracterización estructural de las nanopartículas demostró que el recubrimiento de ferrita no crece uniformemente sobre el núcleo sino que está formado por cierto número de nanocristales parcialmente alineados entre sí. De acuerdo a las imágenes TEM es posible considerar

que cada núcleo AFM está efectivamente acoplado con  $\sim 4$ -5 nanocristales que ocupan el volumen total del *shell*. Considerando esta aproximación,  $\langle T_B \rangle$  resulta 121 K y 403 K para *CoO/CFO-5R* y *CoO/CFO-8R* respectivamente. Por otra parte, la  $\langle T_B \rangle$  de *CoO/CFO-11R* supera claramente  $T_{N-CoO}$ , por lo que sólo la anisotropía magnética de la fase FiM debería ser considerada. En este último caso, la energía de barrera aumenta, presumiblemente, por las interacciones entre los recubrimientos de las distintas partículas que forman los aglomerados.

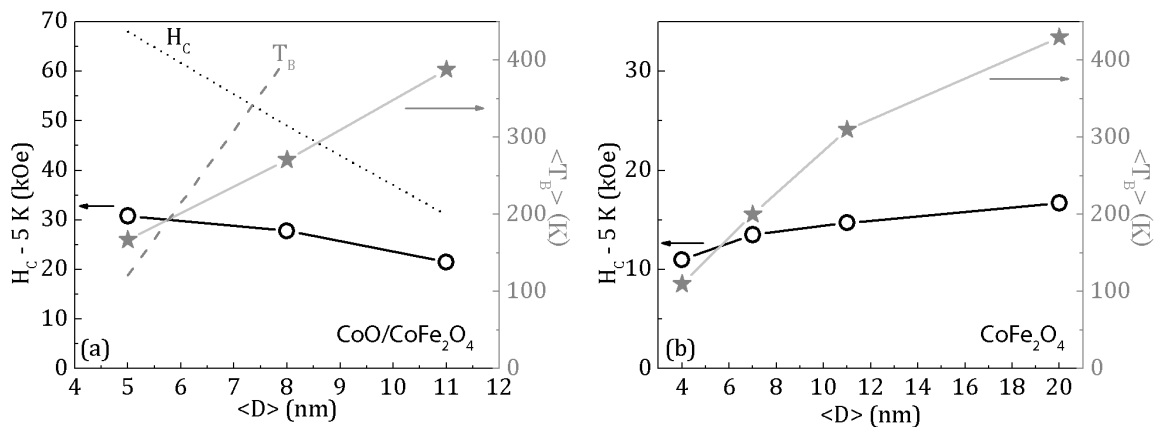
Utilizando la ecuación 5.2 podemos estimar la coercitividad en función del tamaño suponiendo una distribución al azar de los ejes fáciles de las nanopartículas, una  $K_{AFM} \sim 4 \cdot 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> [45] y una  $K_{FiM} \sim 4 \cdot 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> [51], así como una  $m_{FiM} \sim 424$  emu/cm<sup>3</sup> y los volúmenes que se desprenden del análisis TEM. Los  $H_C$  obtenidos resultan 68 kOe, 49 kOe y 31 kOe para nanopartículas de 5, 8 y 11 nm respectivamente, describiendo correctamente la tendencia observada aunque los valores calculados están sobreestimados. Tal discrepancia puede atribuirse a la sobresimplificación del modelo que no tiene en cuenta, por ejemplo, imperfecciones en la interfaz o posibles orientaciones diferentes de los ejes de anisotropía de núcleo y recubrimiento, ambas originadas por la estructura compleja de las nanopartículas. Es interesante notar que el modelo propuesto está basado en la hipótesis de rotación coherente de la magnetización que solo es válida para sistemas con tamaños más pequeños que el radio de coherencia  $R_{COH} \sim 5$ -10 nm [50]. Resulta razonable entonces aplicar el modelo fenomenológico a las muestras *CoO/CFO-5R* y *CoO/CFO-8R* pues sus tamaños característicos son más pequeños que  $R_{COH}$ . El caso de *CoO/CFO-11R* es distinto debido a su morfología más compleja y posiblemente a otros factores como imperfecciones estructurales y mayor tamaño de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que podrían jugar un rol fundamental en el proceso de reversión.

Por otra parte, los valores de  $M_R/M_S$  medidos a baja temperatura se acercan más a los valores teóricos para nanopartículas con sus ejes fáciles orientados al azar y anisotropía cúbica ( $M_R/M_S = 0.83$ ) que a los correspondientes a anisotropía uniaxial ( $M_R/M_S = 0.5$ ) [66]. Este resultado sugiere que el recubrimiento de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, incluso para un espesor tan delgado como  $\sim 1.3$  nm, podría presentar anisotropía cúbica, contrariamente a lo reportado para nanopartículas monofásicas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de diámetro inferior a 5 nm [162, 165, 169]. En este sentido, se podría proponer que al crecer la ferrita sobre el núcleo de CoO, disminuye el desorden superficial (cristalino y magnético) llevando a una CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con un alto grado de cristalinidad y anisotropía cúbica, aún para espesores de 1-2 nm. También debe remarcarse que nanopartículas de 11 nm muestran un elevado  $M_R/M_S > 0.8$  incluso a 150 K, donde  $H_C$  se reduce hasta 1/3 de su valor a baja temperatura. Tal valor de  $M_R/M_S$  no puede explicarse considerando únicamente una anisotropía magnetocristalina cúbica. En este caso, la caracterización estructural demuestra que las nanopartículas de 11 nm forman aglomerados compactos de unos



$\sim 22$  nm de diámetro, lo que estaría de acuerdo con la presencia de interacciones magnetizantes entre las partículas que forman los nanoagregados. En el estado remanente, un número significativo de momentos magnéticos superficiales de las nanopartículas podrían desviarse de la dirección privilegiada por los ejes fáciles del material hacia la dirección del campo aplicado debido a la interacción entre partículas. Como consecuencia, la polarización espontánea en la dirección del campo (elevada  $M_R/M_S$ ) es mayor a la observada en nanopartículas que no forman los aglomerados. Dicha hipótesis se apoya en distintos estudios teóricos y experimentales en nanopartículas y nanocompuestos [170–172].

En resumen, aquí se demostró que el control simultáneo de dimensiones y morfología en la nanoescala es una herramienta poderosa para diseñar nuevos materiales con mejores propiedades. Cuando el tamaño de las nanopartículas se reduce, el sistema presenta un notable incremento de la dureza magnética debido al aumento de la anisotropía magnética por el acoplamiento de intercambio en la interfaz. De todas formas, la barrera de energía asociada a la anisotropía disminuye al reducir el tamaño y el sistema pierde estabilidad térmica más rápidamente al aumentar la temperatura con la consecuente caída de  $H_C$  y  $M_R/M_S$ . Este compromiso se resume en la figura 5.9 donde se compara tal variación con la esperada para monodominios de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [165], demostrando que la dependencia del  $H_C$  con el tamaño en nanopartículas bi-magnéticas resulta diferente a la esperada para nanopartículas monofásicas (panel b de la figura 5.9). Los resultados, interpretados a través de un modelo fenomenológico sencillo, sugieren que el control de los tamaños relativos de núcleo y recubrimiento en nanopartículas *core/shell* invertidas es un factor clave en el diseño de este tipo de materiales magnéticos, como sugieren también recientes estudios teóricos [93].



**Figura 5.9:** Variación del  $H_C$  y la  $\langle T_B \rangle$  en función del tamaño medio de nanopartículas (a) *core/shell* CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y (b) monofásicas CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En líneas de puntos se indican los valores estimados a partir de las ecuaciones 5.2 y 5.3. El panel (b) fue adaptado de [165].

De todas formas, aún quedan algunas preguntas sin responder: ¿cómo afecta el tratamiento térmico al acoplamiento en la interfaz?, ¿cuál es el rol de las interacciones

magnéticas inter-partícula? y ¿cómo las interacciones entre núcleo y recubrimiento afectan el proceso de reversión de la magnetización de la ferrita?. En las siguientes secciones se tratará de dar respuesta a algunas de estas cuestiones.

### 5.3. Nanopartículas $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : efectos de un tratamiento térmico

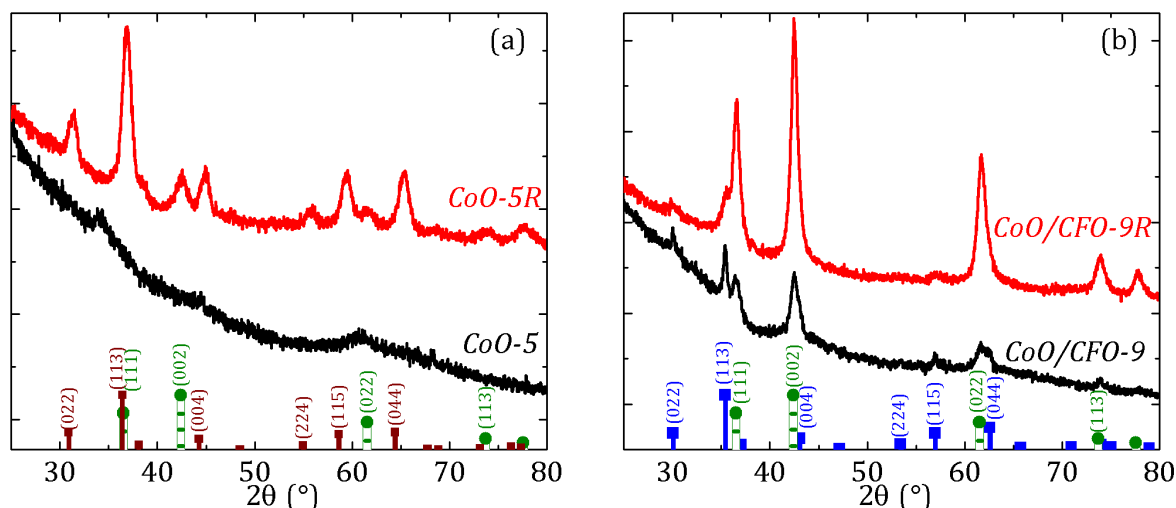
Para analizar la influencia del tratamiento térmico sobre el acoplamiento en la interfaz, se fabricó un nuevo sistema de nanopartículas *core/shell* bimagnéticas de composición  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Se estudiaron dos muestras diferentes: las nanopartículas tal como fueron obtenidas de la síntesis (muestra *CoO/CFO-9*) y sometidas a un recocido a 300 °C en aire durante 2 horas (muestra *CoO/CFO-9R*).

Las muestras se prepararon utilizando un solvente y concentraciones diferentes a las empleadas para sintetizar las muestras estudiadas en la sección anterior (el detalle de las condiciones de síntesis puede verse en 3.4). Para comparar, también se estudiaron los núcleos de  $\text{CoO}$  antes y después del recocido: muestras *CoO-5* y *CoO-5R*. El tratamiento térmico realizado sobre las muestras *CoO/CFO-9R* y *CoO-5R* fue idéntico y se resume en la figura 3.9.

#### 5.3.1. Morfología y caracterización estructural

La figura 5.10a muestra los difractogramas de rayos X de las muestras *CoO-5* y *CoO-5R*. Para comparar, se muestran los picos de difracción del  $\text{CoO}$   $Fm\bar{3}m$  (ficha JCPDS-ICDD #43-1004) y  $\text{Co}_3\text{O}_4$   $Fd\bar{3}m$  *bulk* (ficha JCPDS-ICDD #98-006-9372). Para *CoO-5* se distinguen únicamente picos anchos y difíciles de resolver, asociados presumiblemente al  $\text{CoO}$  nanoestructurado. Luego del tratamiento térmico, aunque todavía son visibles picos de  $\text{CoO}$ , la fase predominante es  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , indicando que parte del  $\text{Co}^{2+}$  se oxida a  $\text{Co}^{3+}$  durante el proceso.

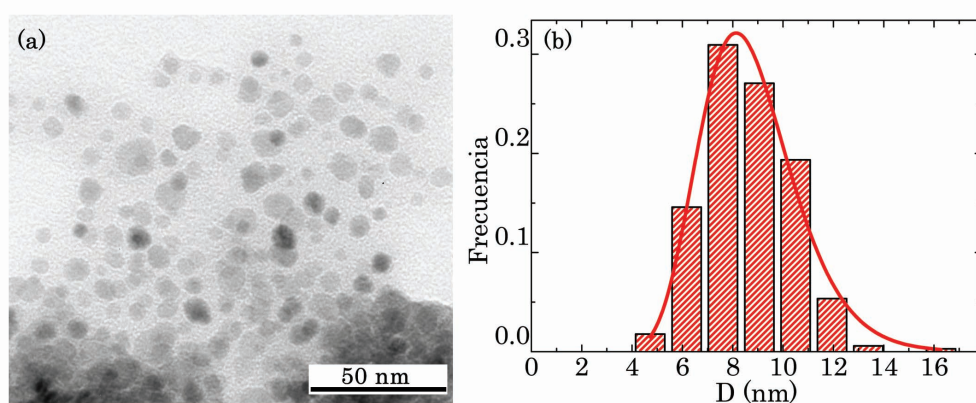
La figura 5.10b muestra los DRX de las muestras *CoO/CFO-9* y *CoO/CFO-9R*. Las reflexiones observadas fueron indexadas con los patrones de  $\text{CoO}$   $Fm\bar{3}m$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$   $Fd\bar{3}m$  *bulk* (ficha JCPDS-ICDD #22-1086). Es notable que, luego del tratamiento, los picos correspondientes al  $\text{CoO}$  resultan más angostos, definidos y más intensos en relación a los asociados al  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , sugiriendo un mayor grado de orden cristalino para el  $\text{CoO}$ . Con respecto a la estructura cristalina, se observa que para *CoO/CFO-9* la posición de los picos de difracción de ambas fases coincide con los valores esperados para los materiales *bulk*. Pero, luego del tratamiento, solamente el  $\text{CoO}$  reproduce las posiciones del material *bulk*, y las reflexiones asociadas al  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  son más anchas y difieren alrededor de  $\Delta 2\theta \sim 0.2^\circ$  con respecto a la posición esperada.



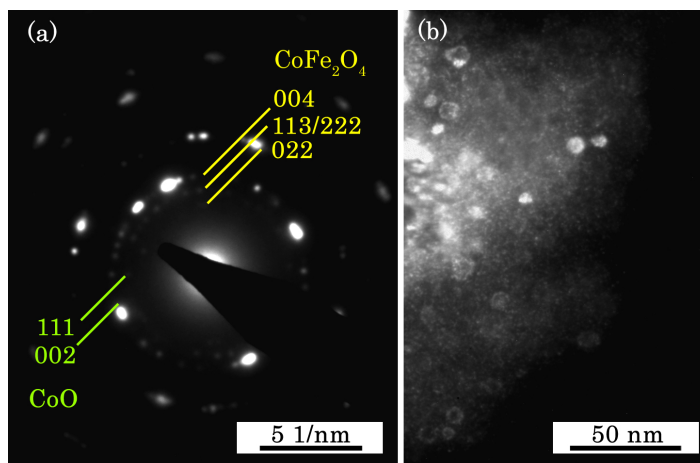
**Figura 5.10:** Difractogramas de RX de (a) nanopartículas de CoO (*CoO-5*) y (b) CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*CoO/CFO-9*) antes y después (\*-R) del tratamiento térmico. Las líneas verticales punteadas indican las reflexiones de CoO *bulk* y las líneas verticales llenas indican las reflexiones de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> *bulk* en (a) y (b), respectivamente.

En la figura 5.11a se muestra una micrografía TEM de campo claro correspondiente a *CoO/CFO-9R*. La dispersión de tamaños se evaluó midiendo  $\sim 300$  partículas y se representa en el histograma de la figura 5.11b. Éste se ajustó con una función lognormal (ecuación 2.16, sección 2.2.3) a partir de la cual se obtuvo un  $\langle D \rangle_{NP} = 8.7$  nm con un desvío estándar  $\sigma_{NP} = 1.9$  nm. Imágenes TEM de campo oscuro se adquirieron con el objetivo de analizar la estructura *core/shell* (figura 5.12). Las imágenes se obtuvieron posicionando una apertura objetivo sobre una fracción del haz difractado correspondiente al anillo de difracción 022 asociado al CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. El contraste obtenido sugiere una morfología *core/shell* donde la fase CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> forma un recubrimiento de  $\sim 2$  nm sobre núcleos de  $\sim 5$  nm.

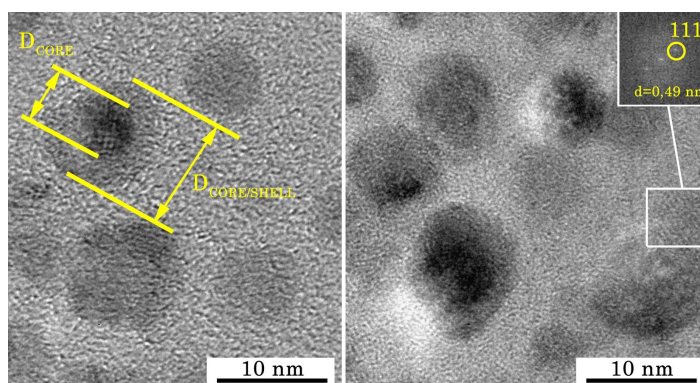
Imágenes de HRTEM (figura 5.13) muestran distintas orientaciones cristalográficas para núcleo y recubrimiento e indican que las partículas se encuentran separadas por carbono amorfo residual de la síntesis, lo que presumiblemente previene su coalescencia durante el tratamiento térmico. Si bien no se analizó mediante TEM la muestra *CoO/CFO-9*, no se esperan diferencias importantes de tamaño con respecto a la muestra recocida (véase por ejemplo, la sección 6.2). Cabe destacar que el diámetro medio de las nanopartículas resultó levemente superior al obtenido mediante utilizando un solvente de menor temperatura de reflujo y diferente composición [173], cuyos resultados se presentaron en la sección anterior.



**Figura 5.11:** (a) Imagen TEM de campo claro y (b) histograma que representa la distribución de tamaños de nanopartículas  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratadas térmicamente ( $\text{CoO}/\text{CFO-9R}$ ). La línea llena representa el ajuste del histograma mediante una función lognormal.



**Figura 5.12:** (a) Patrón de difracción de electrones y (b) imagen TEM de campo oscuro construida con una fracción de la reflexión 022 del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de nanopartículas  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratadas térmicamente ( $\text{CoO}/\text{CFO-9R}$ ).

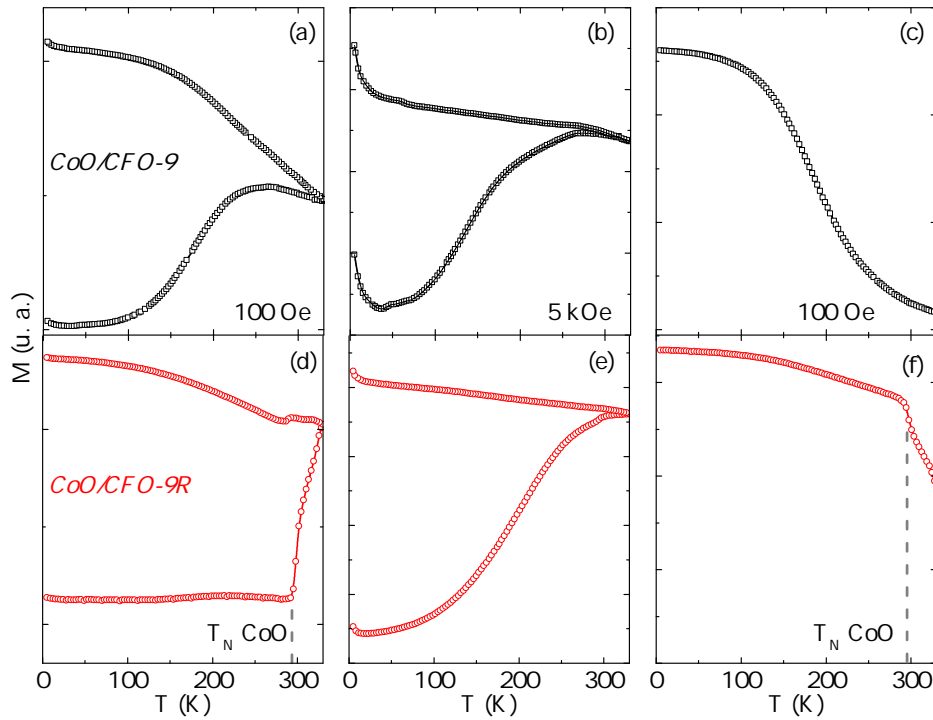


**Figura 5.13:** Imágenes de HRTEM de nanopartículas  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratadas térmicamente ( $\text{CoO}/\text{CFO-9R}$ ). El recuadro superior muestra la FFT de la zona seleccionada, para la que se identificó la distancia interplanar 111 del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

### 5.3.2. Propiedades magnéticas

En la figura 5.14 se reporta la dependencia de la magnetización frente a la temperatura. La muestra no recocida presenta el comportamiento esperado para un conjunto de nanopartículas magnéticas no interactuantes, donde los momentos magnéticos bloquean progresivamente al disminuir la temperatura de acuerdo a la distribución de energías de barrera (figura 5.14a-c). La curva ZFC medida con un campo aplicado de 100 Oe (figura 5.14a) presenta un máximo a  $\sim 260$  K y la magnetización FC aumenta al disminuir la temperatura, sugiriendo un comportamiento no interactuante entre los momentos magnéticos. Además, a baja temperatura se observa un leve incremento de la magnetización en ambas curvas ZFC y FC. Al medir la dependencia de la magnetización frente a la temperatura con el mismo protocolo ZFC-FC pero empleando un campo magnético mayor (5 kOe) (figura 5.14b) se observa que el máximo de la curva ZFC se desplaza levemente hacia temperaturas más bajas, reflejando los efectos del campo aplicado sobre la distribución de energías de barrera. Además, el mayor campo aplicado evidencia aún más el incremento de la magnetización a bajas temperaturas. La distribución de energías de barrera se estimó a partir de curvas TRM (figura 5.14c,f) que se obtuvieron enfriando el sistema hasta 5 K bajo un campo aplicado de 100 Oe, y registrando posteriormente la magnetización, sin campo aplicado, durante el calentamiento. La variación de la remanencia con la temperatura constituye una forma de estudiar la barrera de energía de acuerdo a la ecuación 2.15. La distribución  $f(T_B)$  resultante de la muestra *CoO/CFO-9* puede verse en la figura 5.15a. A partir de ésta se estimó una  $\langle T_B \rangle$  de 170 K, equivalente a la media de la distribución hallada.

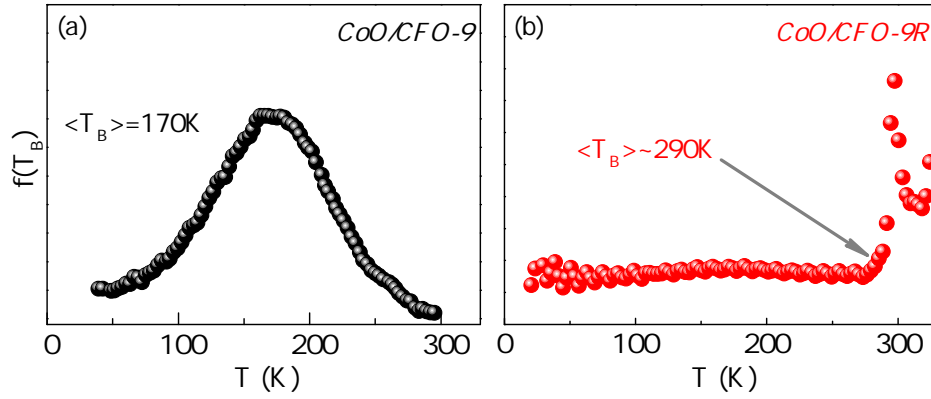
Por otra parte, la muestra *CoO/CFO-9R* evidencia un comportamiento distinto (figura 5.14d-f): la  $M_{ZFC}$  medida a 100 Oe muestra un aumento abrupto alrededor de 290 K, asociado a la  $T_N$  del CoO *bulk* (291 K [18]). La  $M_{FC}$  registra una anomalía cerca del mismo valor y, al disminuir la temperatura, tiene una forma relativamente plana que sugiere la presencia de interacciones. La curva de magnetización TRM (figura 5.14f) muestra que la magnetización decrece suavemente hasta 290 K donde se observa una brusca caída coincidente con la  $T_{N-CoO}$ . La distribución de temperaturas de bloqueo se analizó mediante la ecuación 2.15, tal como se muestra en la figura 5.15b. Se observa un pico agudo a 290 K lo que implica que las muestras recocidas presentan un aumento de la temperatura de bloqueo desde 170 K hasta la  $T_{N-CoO}$ . Estos resultados son consistentes con la presencia de interacciones intra-partícula que incrementan la estabilidad térmica de la magnetización a temperaturas por debajo de  $T_{N-CoO}$ , es decir cuando el acoplamiento de intercambio entre el núcleo AFM y el recubrimiento FiM se encuentra activo. Resulta interesante destacar que la misma curva muestra un máximo a una  $T \sim 174$  K (valor próximo a la  $\langle T_B \rangle$  obtenida para la muestra sin tratar) que podría estar asociado a una pequeña fracción de la fase CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que no está efectivamente



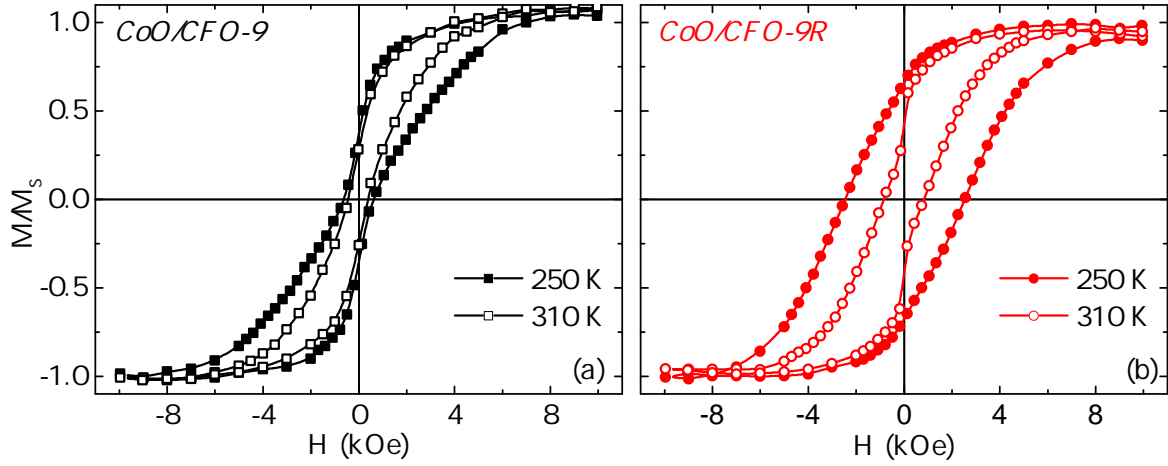
**Figura 5.14:** Dependencia de la magnetización con la temperatura para nanopartículas de  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (a-c) antes ( $\text{CoO}/\text{CFO-9}$ ) y (d-f) después ( $\text{CoO}/\text{CFO-9R}$ ) de un tratamiento térmico. En los recuadros (a,d) y (b,e) se muestran los resultados de mediciones ZFC-FC con un campo aplicado de 100 Oe y 5 kOe respectivamente. En los recuadros (c,f) se muestran los resultados de mediciones TRM, previo enfriado con un campo de 100 Oe. En línea punteada se indica la  $T_N$  para el  $\text{CoO bulk}$ .

acoplada al  $\text{CoO}$ .

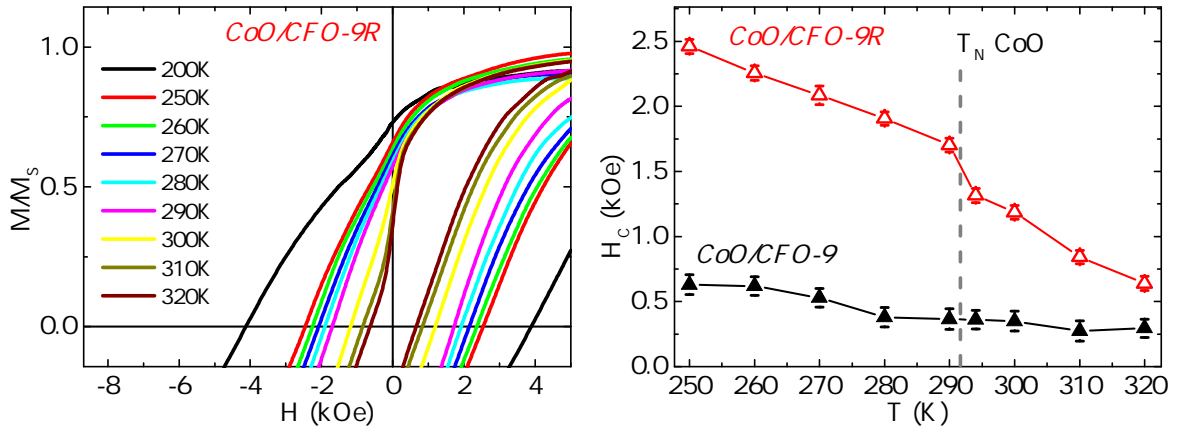
Con el objetivo de estudiar con mayor detalle el origen del aumento de la estabilidad térmica luego del recocido, se midieron ciclos de histéresis a temperaturas por debajo y por arriba de  $T_{N-\text{CoO}}$ . Se utilizó un magnetómetro VSM (más detalles experimentales pueden verse en la sección 4.2) con el que se aplicaron campos magnéticos hasta  $\pm 10$  kOe. Las curvas, presentadas en la figura 5.16, revelan en la muestra no recocida un estrechamiento del ciclo a bajos campos, cuya forma es esencialmente la misma para  $T > T_{N-\text{CoO}}$  o  $T < T_{N-\text{CoO}}$ . En este caso,  $H_C$  cambia de 0.3 kOe a 0.6 kOe cuando la temperatura disminuye de 310 K hasta 250 K. Por el contrario, para la muestra tratada se observa un ciclo de histéresis sin anomalías a 250 K con un  $H_C$  de 2.5 kOe, 4 veces mayor que en la muestra sin tratar. Es interesante observar que para  $T > T_{N-\text{CoO}}$  el ciclo de histéresis de  $\text{CoO}/\text{CFO-9R}$  también presenta un estrechamiento a bajos campos. Tales características se reflejan en la figura 5.17, donde se muestran sucesivos ciclos de histéresis en las cercanías de la  $T_{N-\text{CoO}}$  para la muestra tratada térmicamente y se compara la variación del  $H_C$  con la temperatura en ambas muestras. Mientras para la muestra recocida se observa un salto alrededor de  $T_{N-\text{CoO}}$ , el  $H_C$  de la muestra  $\text{CoO}/\text{CFO-9}$  cae al aumentar la temperatura sin anomalías evidentes.



**Figura 5.15:** Distribución de temperaturas de bloqueo,  $f(T_B)$ , para nanopartículas de CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a) antes ( $CoO/CFO-9$ ) y (b) después ( $CoO/CFO-9R$ ) de un tratamiento térmico.



**Figura 5.16:** Ciclos de histéresis para nanopartículas de CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a) antes ( $CoO/CFO-9$ ) y (b) después ( $CoO/CFO-9R$ ) de un tratamiento térmico.



**Figura 5.17:** (a) Ciclos de histéresis para nanopartículas de CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tratadas térmicamente alrededor de la  $T_{N-CoO}$  ( $CoO/CFO-9R$ ) y (b) variación del  $H_C$  alrededor de  $T_{N-CoO}$  para  $CoO/CFO-9$  y  $CoO/CFO-9R$ .

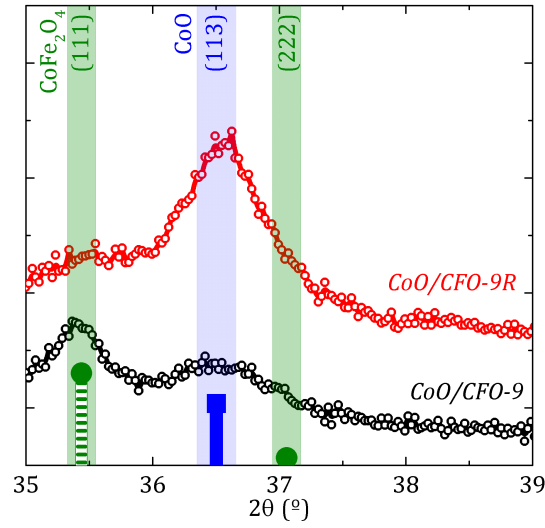
### 5.3.3. Discusión

El CoO, debido a su elevada anisotropía magnetocristalina es un buen candidato para incrementar la dureza magnética de una nanoestructura FiM mediante la anisotropía de intercambio, aunque su estabilidad química resulta limitada [174, 175]. En heteroestructuras AFM/FiM, la estabilidad de la fase AFM determina la efectividad de las interacciones en la interfaz entre ambos materiales, ya que, por ejemplo, una oxidación parcial en la superficie del material AFM podría deprimir tanto la anisotropía magnética efectiva del AFM como el acoplamiento efectivo de intercambio en la interfaz. De acuerdo a los resultados aquí presentados, el tratamiento térmico estudiado mejora el orden cristalino de la fase CoO y, al mismo tiempo, el recubrimiento con la ferrita evita su oxidación. La estructura *core/shell invertida* resulta ser entonces una opción satisfactoria para proteger al material AFM frente a la oxidación, para obtener un núcleo AFM con una elevada cristalinidad y anisotropía y en última instancia controlar las interacciones intra-partícula en la interfaz.

La mejora del orden cristalino del CoO se apoya en los resultados de experimentos de DRX (figura 5.10), donde las reflexiones del CoO están mucho mejor definidas luego del recocido. Además, el tratamiento térmico promueve cierta distorsión en la estructura del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , tal como se observa en el corrimiento y ensanchamiento de las reflexiones asociadas a la ferrita, analizados en la figura 5.18. En consecuencia, por ejemplo, la distancia interplanar  $d_{311}$  del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  calculada a partir del desplazamiento observado disminuye de 0.253 nm a 0.252 nm luego del tratamiento. En principio, tal distorsión podría explicarse de dos maneras: (i) tensiones que deforman la estructura modificando el parámetro de red, o (ii) la formación de una fase en la interfaz con una composición distinta al núcleo o al recubrimiento, como fue observado recientemente en sistemas similares [176, 177]. El primer caso es esperable, debido al *mismatch* entre ambas estructuras y a la condición desfavorable del crecimiento del recubrimiento sobre el CoO. En el segundo caso, se podría esperar la formación de una fase rica en Co (dada la presencia de  $\text{Co}^{2+}$  en ambas estructuras), por ejemplo  $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ . Considerando que para el caso extremo de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la  $d_{311}$  tomaría un valor de 0.246 nm (frente a los 0.252 nm observados), podemos hipotetizar que, de existir difusión de Co, ésta es pequeña ( $x \sim 0.1$  suponiendo una variación lineal del parámetro de red). Aunque interesantes, ambos efectos son difíciles de cuantificar y no alteran significativamente los procesos que definen las propiedades magnéticas del material y que se discuten a continuación.

La caracterización estructural permite interpretar algunas características observadas en las propiedades magnéticas de los materiales estudiados. El aumento de la magnetización observado a bajas temperaturas para la muestra *CoO/CFO-9* podría deberse a la contribución de iones de Co paramagnéticos originados por el desorden es-





**Figura 5.18:** Detalle de difractogramas de RX de nanopartículas CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> antes y después del tratamiento térmico. El sombreado indica los valores esperados para las reflexiones del material *bulk*.

estructural del CoO o por monómeros de Co remanentes del proceso de fabricación [178]. Por el contrario, la muestra recocida exhibe un comportamiento típico de dos fases rígidamente acopladas y el aumento de la magnetización cerca de 5 K es, en relación, significativamente menor, incluso medido a 5 kOe.

Mientras la  $\langle T_B \rangle$  de *CoO/CFO-9* resultó de 170 K, el acople magnético permite incrementar la barrera de energía, aumentando  $\langle T_B \rangle$  hasta 290 K. El incremento de la estabilidad térmica de *CoO/CFO-9R* se manifiesta al comparar los resultados de nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con morfología *shell* de  $\sim 2$  nm de espesor con las temperaturas de bloqueo reportadas en la literatura para nanopartículas monofásicas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de  $\sim 8$  nm (ocupando aproximadamente el mismo volumen total de ferrita). La relajación SPM de nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fue largamente estudiada en los últimos años y, por ejemplo,  $\langle T_B \rangle$  varía entre 150 K y 315 K para partículas entre 5.7 y 12.7 nm [163, 179, 180]. Nanopartículas de 7.5 nm fabricadas mediante el mismo método de síntesis utilizado en la presente tesis presentan una  $\langle T_B \rangle$  de  $\sim 200$  K [181], significativamente inferior que la  $\langle T_B \rangle$  de nanopartículas CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aquí discutidas. A su vez, aunque no fueron analizados en detalle a baja temperatura, los resultados obtenidos para la muestra recocida (*i. e.*  $T_B$  y  $H_C$  a temperatura ambiente) son consistentes con los estudios en función del tamaño de partícula presentado en la sección anterior.

Por otro lado, ambas muestras presentan a temperatura ambiente un estrechamiento del ciclo de histéresis a bajo campo. Este rasgo se observa con frecuencia en materiales no homogéneos donde dos fases magnéticas, blanda y dura, no están rígidamente acopladas [19, 101]. Dado que esta característica está presente en ambas muestras para  $T > T_{N-CoO}$ , podría atribuirse el comportamiento observado a dos contribuciones distintas del CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: una interna y otra asociada a la superficie. Debido a su elevada anisotropía magnetocristalina, la contribución interior del CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tendría una aniso-

tropía efectiva mayor que la superficie debido a la falta de simetría cristalina en esta última. Comportamientos similares fueron reportados en nanopartículas monofásicas [182] y en películas delgadas donde se estiman distintas contribuciones de la superficie y el material *bulk* [75, 183] (véase al respecto también el análisis de las propiedades magnéticas de películas delgadas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  presentadas en el capítulo 7). El pequeño  $H_C$  y la dependencia suave de la temperatura alrededor de  $T_N$  observadas en la muestra sin recocer estarían entonces relacionadas a la ausencia de la interacción de intercambio AFM/FiM debida a la falta de orden cristalino en el CoO o al propio desorden superficial promovido por su tamaño reducido. Luego del tratamiento térmico, el acople AFM/FiM es más efectivo y, en consecuencia, la anisotropía magnética efectiva del sistema se incrementa debido a la contribución adicional de la anisotropía de intercambio. Tal endurecimiento del material es apreciable debido a que la anisotropía del CoO es un orden de magnitud mayor que la del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y se manifiesta claramente en el incremento repentino del  $H_C$  cerca de la  $T_{N-\text{CoO}}$ . En tal sentido, la característica esencial del material es el endurecimiento de las propiedades magnéticas y la mayor estabilidad térmica de la magnetización a temperaturas por debajo de  $T_{N-\text{CoO}}$ .

## 5.4. Interacciones y proceso de reversión de la magnetización

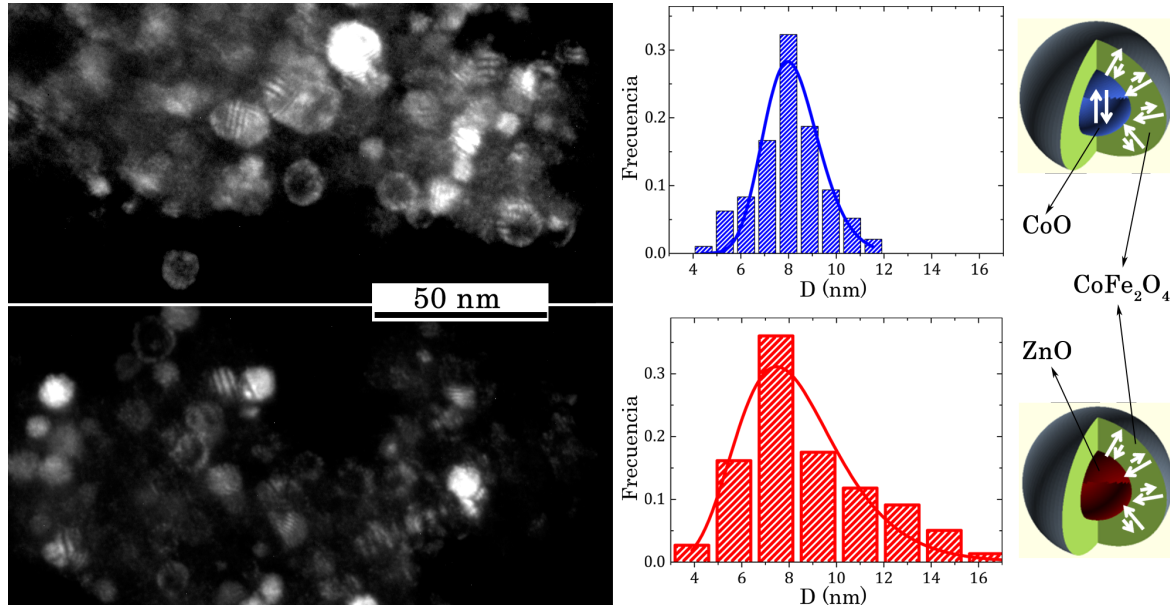
A continuación se muestran los resultados relativos al estudio del proceso de reversión de la magnetización y las interacciones magnéticas. Para ello se compararon dos sistemas de tamaño y morfología análogos: el primero constituido por nanopartículas de  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (muestra *CoO/CFO-8R* analizada en la sección 5.2) y el segundo por nanopartículas con un núcleo diamagnético (DM) de ZnO recubierto por  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (muestra *ZnO/CFO-8R*). Las muestras fueron fabricadas de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.4, luego de lo cual se sometieron a un tratamiento térmico equivalente al estudiado en la sección 5.3. La nomenclatura de las muestras y los principales resultados de la caracterización estructural y magnética se resumen en la tabla 5.3.

Se espera que la distribución de energías de barrera del sistema  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  esté determinada por su tamaño, su morfología y la distribución de anisotropías. Para el sistema  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , además de las contribuciones mencionadas, las interacciones intra-partícula estarían jugando un rol fundamental en el proceso de reversión del momento magnético, tal como se desprende de lo discutido en la secciones 5.3 y 5.2. Las muestras fueron estudiadas mediante distintos protocolos de magnetometría DC, incluyendo estudios de la viscosidad magnética y del volumen de activación, los que fueron interpretados teniendo en cuenta efectos de superficie e interacciones magnéticas.

**Tabla 5.3:** Principales parámetros estructurales de nanopartículas ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: diámetro medio de las nanopartículas  $\langle D_{NP} \rangle$  con su desvío estándar ( $\sigma_{NP}$ ) medidos en el TEM, campo coercitivo ( $H_C, 5K$ ), temperatura de bloqueo media ( $T_B$ )m campo de interacciones inter-partícula ( $H_{INT}, 10K$ ) y volumen de activación ( $V_{ACT}, 10K$ ) calculados a partir de experimentos de remanencia y relajación a 10 K. Entre paréntesis se indica el error estimado en la última cifra de los valores reportados.

Muestra	$\langle D_{NP} \rangle$ (nm)	$\sigma_{NP}$ (nm)	$H_C, 5K$ (kOe)	$\langle T_B \rangle$ (K)	$H_{INT}, 10K$ (kOe)	$V_{ACT}, 10K$ (nm <sup>3</sup> )
ZnO/CFO-8R	8.1	1.6	7.8(1)	106(7)	-0.1(2)	69(5)
CoO/CFO-8R	8.2	1.2	27.8(2)	276(5)	-0.9(3)	46(6)

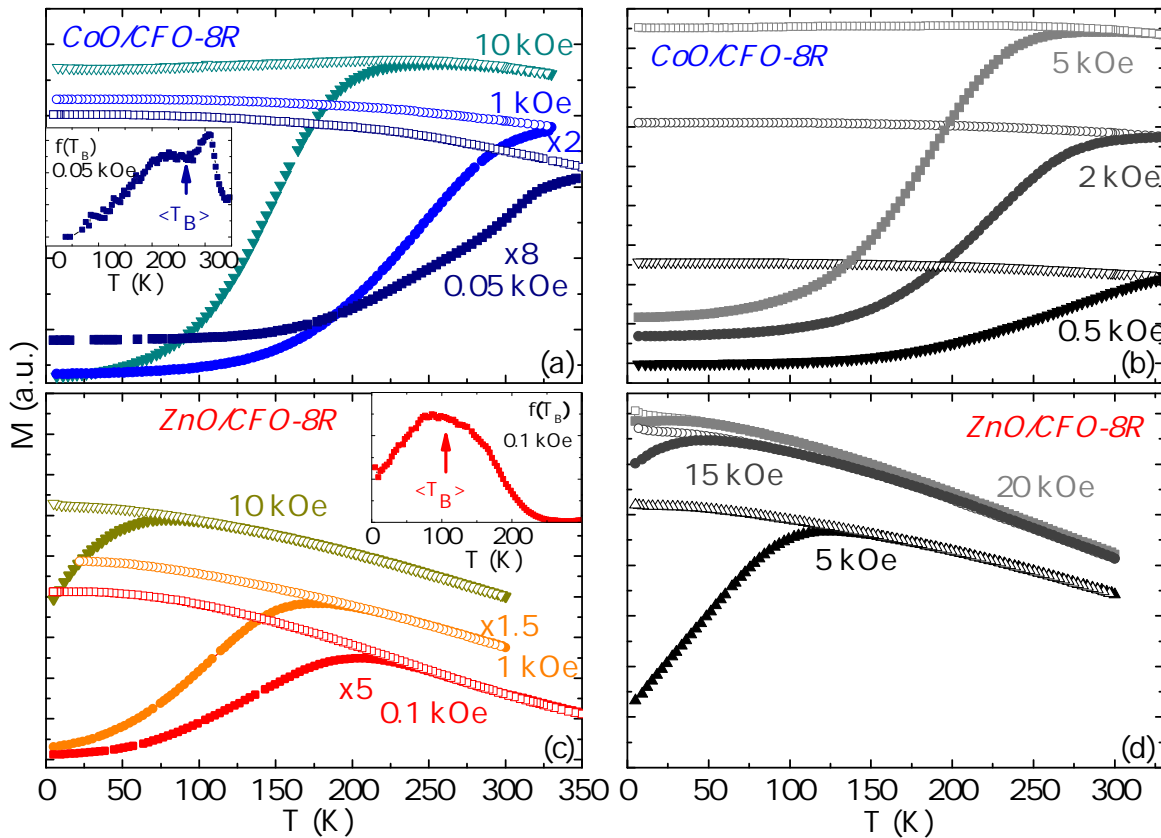
Imágenes TEM evidencian que las muestras están compuestas por nanopartículas esféricas con una morfología *core/shell*, de tamaño análogo. Sin entrar en una caracterización estructural detallada, que ya fue en parte realizada en la sección 5.2, las muestras consisten en nanopartículas de  $\sim 8$  nm formadas por un núcleo de ZnO (o CoO) de  $\sim 4$  nm recubierto por CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con un espesor de  $\sim 2$  nm. En la figura 5.19 se muestran imágenes de campo oscuro (obtenidas con una fracción de la reflexión 111 de la fase CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) que sugieren una morfología *core/shell*. A partir del análisis de las imágenes TEM se obtuvo la dispersión de tamaños que fue ajustada mediante una función lognormal y los parámetros obtenidos del ajuste se presentan en la tabla 5.3.



**Figura 5.19:** Imágenes TEM de campo oscuro, histogramas que representan la distribución de tamaños y diagrama esquemático de nanopartículas CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 8 nm (*CoO/CFO-5R*, y ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 8 nm (*ZnO/CFO-8R*).

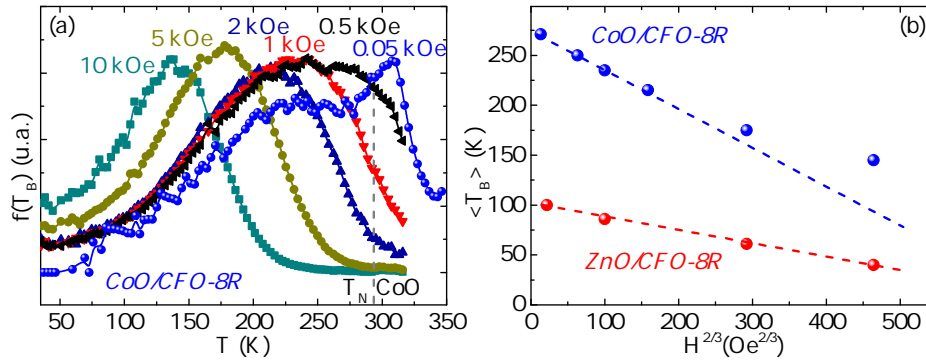
### 5.4.1. Nanopartículas $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ y $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : Análisis del acoplamiento en la interfaz

Distintas curvas de magnetización en función de la temperatura bajo el protocolo ZFC-FC medidas con campos magnéticos aplicados entre 0.05 y 20 kOe se muestran en la figura 5.20. Las mediciones reflejan el proceso de relajación SPM típico de un conjunto de nanopartículas con una distribución de  $T_B$ , de forma análoga a lo comentado en las secciones previas. El máximo de las curvas ZFC medidas con un campo magnético pequeño (50-100 Oe) se registra en  $\sim 200$  K para  $\text{ZnO-CFO-8R}$  y supera temperatura ambiente para la muestra bimagnética. El máximo, en ambos casos, se desplaza a menores temperaturas al realizar el experimento aplicando campos magnéticos mayores. Cabe destacar que las curvas FC de ambas muestras dependen solo débilmente de la temperatura por debajo del máximo, sugiriendo la presencia de interacciones magnéticas. Para cuantificar la dependencia de  $T_B$  con el campo magnético es posible referirse, como primera aproximación, al modelo de Néel (sección 2.2), válido para nanopartículas idénticas, monodominio y no interactuantes. En un sistema real, la distribución de



**Figura 5.20:** Dependencia de la magnetización con la temperatura para nanopartículas de  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (a-b) y  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (c-d) variando el campo magnético aplicado durante la medición (para mayor claridad, algunas curvas fueron multiplicadas por el factor indicado). Los símbolos llenos indican las curvas ZFC y los símbolos vacíos indican las curvas FC. En los recuadros se muestran las distribuciones de temperaturas de bloqueo estimadas a partir de las curvas con el menor campo aplicado.

barreras de energía se ve afectada por las interacciones, la distribución de tamaños y la distribución de anisotropías. Luego, la forma de  $f(T_B)$  puede ser compleja, como ya se observó en las figuras 5.5 y 5.15. A pesar de ello, mediante la ecuación 2.14, la irreversibilidad de las curvas ZFC y FC permite estimar  $f(T_B)$  [67, 169, 184], tal como se muestra en los recuadros de la figura 5.20. Es importante notar que si bien las distribuciones de tamaño del TEM muestran una distribución lognormal con un único máximo, la  $f(T_B)$  de nanopartículas bimagnéticas revela una curva con dos máximos a  $\sim 230$  y  $\sim 290$  K, evidenciando contribuciones adicionales a la barrera de energía, además de la distribución de tamaños. Tal como se introdujo en secciones anteriores, la distorsión en  $f(T_B)$  a  $\sim 290$  K para la muestra bimagnética está asociada al acoplamiento en la interfaz que se establece a la temperatura de orden del AFM,  $T_{N-CoO} \sim 290$  K. Se observa, además, que al aumentar el campo magnético aplicado se mantiene la anomalía, aunque menos apreciable para campos mayores (figura 5.21a).



**Figura 5.21:** (a)  $f(T_B)$  obtenida a distintos campos magnéticos para nanopartículas de  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y (b)  $\langle T_B \rangle$  en función del campo aplicado para nanopartículas de  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (las líneas punteadas son una guía visual).

A partir de un análisis numérico de la distribución de energías de barrera se definió la temperatura de bloqueo media según [185]:

$$\langle T_B \rangle = \frac{\int_0^\infty T_B f(T_B) dT_B}{\int_0^\infty f(T_B) dT_B} \quad (5.4)$$

De esta manera, la  $\langle T_B \rangle$ , calculada según la ecuación 5.4, resulta 106(7) y 276(5) K para las muestras  $\text{ZnO}/\text{CFO-8R}$  y  $\text{CoO}/\text{CFO-8R}$  respectivamente.

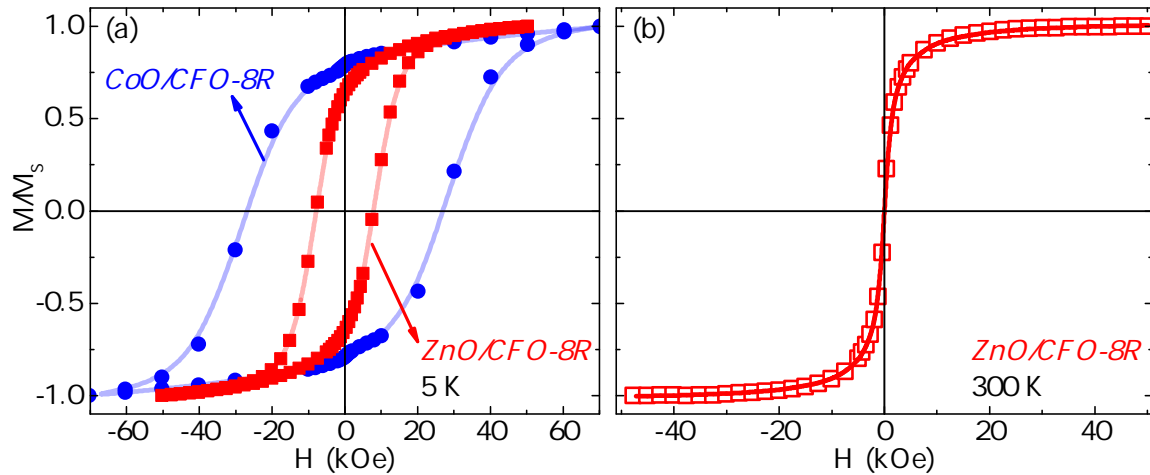
En monodominios magnéticos no interactuantes, la dependencia del proceso de bloqueo en función del campo aplicado puede analizarse de acuerdo a la relación [67, 186, 187]:

$$\langle T_B \rangle(H) = T_0 [1 - (H/H_0)^{2/3}] \quad (5.5)$$

donde  $H_0$  y  $T_0$  representan la coercitividad a  $T=0$  y la temperatura de bloqueo a  $H=0$ , respectivamente. En la figura 5.21(b) se presenta  $\langle T_B \rangle$  en función de  $H^{2/3}$ . Mientras que

para nanopartículas de  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se registra una relación lineal (como se espera para nanopartículas débilmente interactuantes [67, 188]), la  $\langle T_B \rangle$  de  $\text{CoO}/\text{CFO-8R}$  no sigue tal dependencia. Esto implica que las interacciones no solo afectan la barrera de energía sino también su dependencia con el campo aplicado.

Si se comparan los ciclos de histéresis de ambas muestras medidos a 5 K (figura 5.22a), se observa que  $H_C$  cambia de 7.8(1) a 27.8(2) kOe al introducir un núcleo AFM en la estructura. La comparación evidencia la contribución del acoplamiento en la interfaz al endurecimiento magnético del sistema. Dado que la morfología de la ferrita en ambas muestras es similar, cabe esperar que la anisotropía de superficie no juegue un papel fundamental [45]. Luego, el marcado aumento del  $H_C$  estaría asociado a la fuente adicional de anisotropía producto de la interacción con el CoO, como se desprende del análisis de la energía libre presentado en la sección 5.2 y, en particular, del segundo término de la ecuación 5.2.



**Figura 5.22:** (a) Ciclos de histéresis a 5 K de nanopartículas de  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (b) Ciclo de histéresis SPM de nanopartículas  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (la línea representa el ajuste mediante la función Langevin).

Además, a temperatura ambiente, la magnetización de nanopartículas del sistema  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  es completamente reversible, reflejando un comportamiento SPM. En este caso, se obtuvo un volumen magnético a 300 K a partir del ajuste de los datos experimentales mediante una función de Langevin (ecuación 2.10), considerando una distribución lognormal de los momentos magnéticos [189]. Se estimó un momento magnético medio de  $2328(70) \mu_B$  que, si se consideran el momento magnético y el volumen de la celda unidad de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  *bulk* [50], lleva a un volumen magnético efectivo de  $46(3) \text{ nm}^3$ . Teniendo en cuenta que el volumen total del recubrimiento de cada partícula es de unos  $235 \text{ nm}^3$ , esto implica que, a 300 K, el recubrimiento FiM está formado por varios *clusters* SPM.

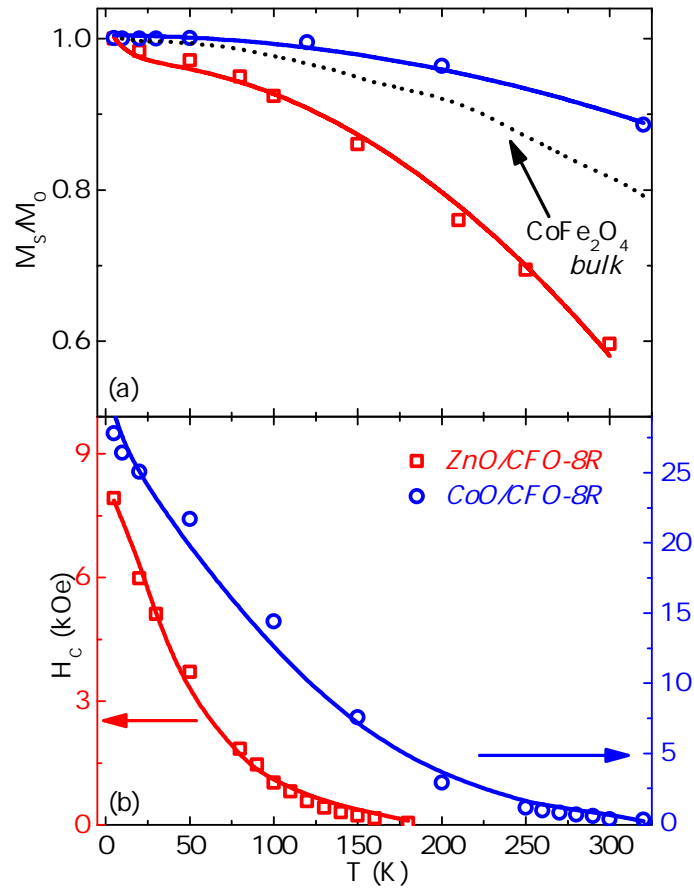
Si bien la  $M_S$  del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  es difícil de cuantificar en los sistemas estudiados debido a la presencia del núcleo diamagnético o AFM, puede analizarse su variación con la

temperatura. En la figura 5.23 se reporta la dependencia de  $M_S(T)$  normalizada con la magnetización de saturación extrapolada para  $T=0$  ( $M_0$ ). Ambas muestras revelan una disminución de  $M_S(T)/M_0$  al aumentar la temperatura, aunque la caída es mucho más pronunciada para nanopartículas de ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, especialmente por debajo de 50 K. En sistemas magnéticos ordenados, la caída de  $M_S$  con la temperatura está relacionada a excitaciones colectivas de baja energía [190] y se puede describir mediante la expresión de Bloch dada por [72, 190]:

$$M_S(T)/M_0 = 1 - BT^\xi + A_0 e^{-T/T_f} \quad (5.6)$$

donde  $\xi$  y  $B$  son parámetros que dependen de las características del sistema magnético y el término exponencial es una corrección debida a la presencia de una capa desordenada en la superficie y depende del tamaño de las nanopartículas a través del parámetro de ajuste  $A_0$  y de una temperatura de *freezing* de *spin-glass* dada por  $T_f$ . En muchos materiales *bulk* se observó experimentalmente un  $\xi=3/2$ , pero en materiales nanoestructurados es común encontrar desviaciones de los valores  $B_{bulk}$  y  $\xi_{bulk}$  [190, 191]. Hendriksen *et al.* [191] tomaron en cuenta efectos de tamaño al calcular la dependencia del momento magnético frente a la temperatura para lo cual se basaron en una distribución térmica de ondas de *spin* y obtuvieron una expresión potencial con  $\xi=2$  y  $B$  similar al valor *bulk*. El trabajo mencionado remarca que el parámetro  $\xi$  es dependiente del tamaño pero independiente de la estructura; por otro lado,  $B$  está relacionado al número de coordinación efectivo del *cluster* magnético (número medio de primeros vecinos), donde un mayor  $B$  corresponde a *clusters* abiertos, con un menor número de coordinación para los iones superficiales. En el caso del CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $\xi_{bulk}=2$  y  $B_{bulk} \sim 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2}$  fueron medidos experimentalmente [72, 192] y también se observó un  $B > B_{bulk}$  para nanopartículas pequeñas, tendiendo a  $B_{bulk}$  al incrementar su tamaño [190, 191]. Ajustando los datos reportados en la figura 5.23 con un valor fijo de  $\xi=2$ , se encontró que el término exponencial resulta despreciable para nanopartículas del sistema CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, y se obtienen valores de  $A_0=0.05$  y  $T_f=10 \text{ K}$  para nanopartículas de ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, lo que describe el incremento de  $M_S$  al disminuir la temperatura.

Estos resultados pueden explicarse al considerar un mayor desorden magnético superficial en ZnO/CFO-8R, lo que estaría de acuerdo con que el núcleo AFM promueve un mayor grado de orden magnético del recubrimiento FiM debido a la interacción con éste. Resulta interesante observar que para ZnO/CFO-8R el ajuste arroja un valor de  $B \sim 4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2}$ , mayor que  $B_{bulk}$ , mientras que el  $B \sim 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2}$  obtenido para CoO/CFO-8R es menor que  $B_{bulk}$ , lo que indica, según [191], un menor número de coordinación del *shell* en nanopartículas ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> respecto de CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, consistente con la observación de un mayor desorden superficial en el primer caso.



**Figura 5.23:** (a)  $M_S/M_0$  y (b)  $H_C$  en función de la temperatura para nanopartículas de  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (las líneas llenas representan los ajustes mediante las ecuaciones 5.6 y 5.9, los valores experimentales para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bulk fueron extraídos de [193]).

La variación del  $H_C$  de ambas muestras con la temperatura se compara en la figura 5.23. De la barrera de energía calculada para nanopartículas monodominio y no interactuantes en presencia de un campo magnético se desprende que el  $H_C$  depende de la raíz cuadrada de la temperatura según la ecuación 2.13. De todas formas, esta conocida relación no tiene en cuenta la distribución de tamaños y las interacciones intra- o inter-partícula que afectan la barrera; de hecho,  $f(T_B)$  afecta  $H_C(T)$  pues a cierta  $T$  solamente partículas con  $T_B > T$  contribuirán a la histéresis observada [185]. Luego, puede considerarse una corrección a la ecuación 2.13 reemplazando  $T_B$  por la temperatura de bloqueo media de las partículas bloqueadas a cierta temperatura  $T$ , es decir:

$$\langle T_B \rangle_T = \frac{\int_T^\infty T_B f(T_B) dT_B}{\int_T^\infty f(T_B) dT_B} \quad (5.7)$$

Llamando  $H_{CB}(T)$  al  $H_C$  de las partículas bloqueadas a la temperatura  $T$ , es de esperar



que  $H_{CB}(T)$  cumpla la ecuación 2.13 considerando el valor de  $\langle T_B \rangle_T$ , es decir:

$$H_{CB}(T) = H_0(1 - \sqrt{T/\langle T_B \rangle_T}) \quad (5.8)$$

Por otra parte, cuando la temperatura aumenta, la fracción de nanopartículas en régimen SPM también aumenta y, en consecuencia, el  $H_C$  observado se reduce debido a la contribución de tales nanopartículas a la magnetización medida. De acuerdo a [185, 194], se puede calcular una coercitividad media para una mezcla de nanopartículas bloqueadas y SPM,  $\langle H_C \rangle$ , aproximando linealmente la contribución de ambos componentes a la magnetización, resultando:

$$\langle H_C \rangle_T = \frac{H_{CB}(T)}{1 + \chi_S(T)H_{CB}(T)/M_R(T)} \quad (5.9)$$

donde  $\chi_S(T)$  representa la susceptibilidad superparamagnética dada por:

$$\chi_S(T) = \frac{25M_S^2}{3KT} \int_0^T T_B f(T_B) dT_B \quad (5.10)$$

con  $K$  la anisotropía y  $M_S$  la magnetización de saturación del material.

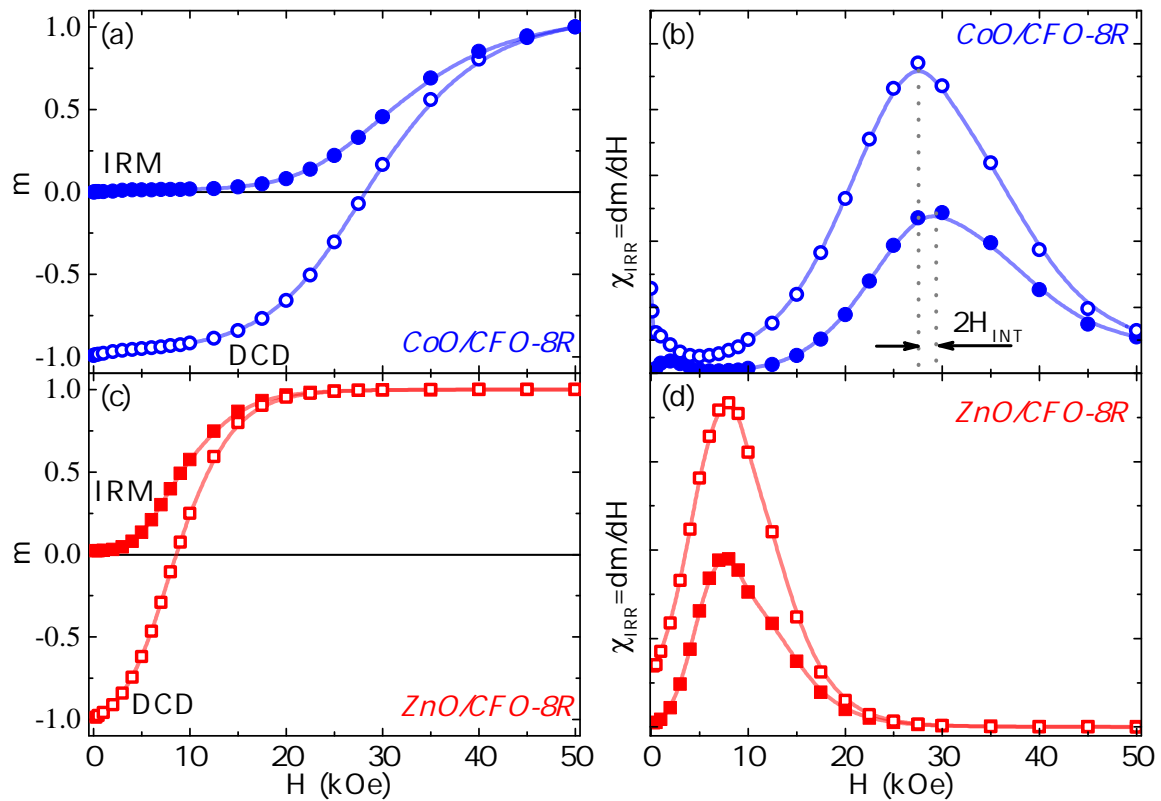
La dependencia de  $H_C$  con la temperatura fue ajustada mediante la ecuación 5.9 teniendo en cuenta los valores experimentales de  $f(T_B)$  y con  $H_0$  como único parámetro libre en el ajuste. Las líneas sólidas en la figura 5.23b demuestran que, a pesar de la complejidad del proceso de magnetización, se obtiene un buen acuerdo pues  $f(T_B)$  contiene información sobre el conjunto de los factores que afectan la barrera de energía [195]. En el caso particular de  $ZnO/CFO-8R$ , se incorporó a  $\chi_S$  un término adicional  $C/T$  para considerar la contribución de la superficie desordenada puesta en evidencia por el análisis de  $M_S(T)$ , obteniendo del ajuste  $C=0.05 \text{ emuKOe}^{-1}\text{cm}^{-3}$ .

#### 5.4.2. Nanopartículas $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ y $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : Análisis de la magnetización remanente e interacciones

Con el objetivo de evaluar el rol de las interacciones magnéticas en la respuesta del material se realizaron estudios de magnetización remanente en función del campo magnético. El método consiste en medir, a baja temperatura, curvas de magnetización remanente isotérmica (IRM) y curvas de desmagnetización dc (DCD) de las cuales se puede inferir cierta información acerca de las interacciones. Una curva IRM parte de un estado desmagnetizado luego de enfriar la muestra sin campo aplicado. Luego, un campo externo pequeño se aplica durante 10 s, se apaga y se registra el valor de  $M_R$  ( $M_{IRM}$ ). El proceso se repite con un campo aplicado cada vez mayor hasta llegar a la saturación. Una medición DCD, en cambio, parte de un estado inicial con la magnetización saturada. Un campo externo de -50 kOe se aplica durante 10 s y, luego, un pequeño

campo en la dirección opuesta se aplica durante otros 10 s, registrando  $M_R$  ( $M_{DCD}$ ). El proceso se repite incrementando el campo de reversión hasta +50 kOe. La derivada de las curvas de magnetización remanente corresponden a la susceptibilidad irreversible,  $\chi_{irr}(H)$ , relacionada a la distribución de campos coercitivos y, en nanopartículas, usualmente asociada a la distribución de energías de barrera [67, 104, 196, 197]. En la figura 5.24 se presentan las curvas IRM y DCD de ambas muestras (medidas a 10 K) y las correspondientes  $\chi_{irr}(H)$ , donde la magnetización se normalizó por la remanencia luego de aplicar 50 kOe:  $m = M_R/M_R(50 \text{ kOe})$ .

Wohlfarth predijo que nanopartículas monodominio no-interactuantes con anisotropía uniaxial cumplen que  $m_{DCD}(H) = 1 - 2m_{IRM}(H)$ , donde  $m_{DCD}(H)$  y  $m_{IRM}(H)$  representan el cociente de  $M_{DCD}$  y  $M_{IRM}$  con las respectivas remanencias de saturación. Variaciones de tal relación indican la presencia de interacciones que alteran la barrera de energía: si  $\delta m(H) = m_{DCD}(H) - [1 - 2m_{IRM}(H)] < 0$  entonces las interacciones desmagnetizantes dominan, pero si  $\delta m(H) > 0$  prevalecen interacciones magnetizantes [198]. Cabe aclarar que es necesario medir las curvas a baja temperatura pues se requiere que el momento magnético esté bloqueado para poder obtener información asociada a la barrera de energía. Por otro lado, se demostró que los mismos conceptos son también válidos para nanopartículas con anisotropía cúbica [197].

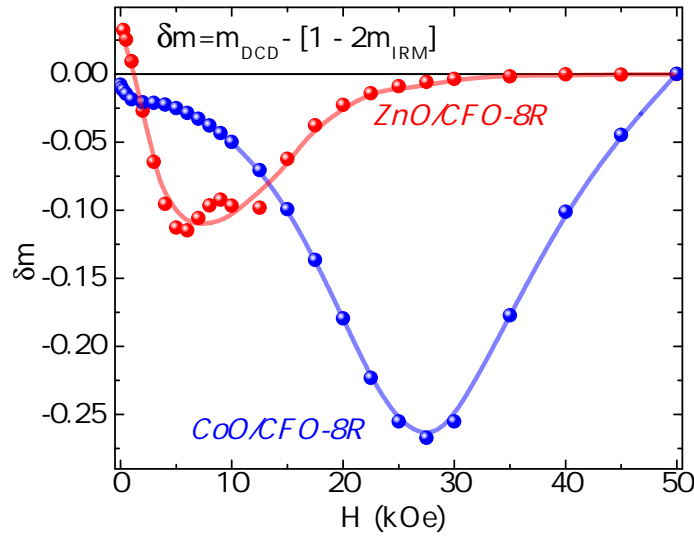


**Figura 5.24:** Análisis de la magnetización remanente: (a,c) curvas IRM (símbolos llenos) y DCD (símbolos vacíos) y (b,d) las respectivas  $\chi_{irr}(H)$  obtenidas a partir de su derivada (la línea punteada del recuadro (b) muestra el cálculo del campo de interacciones resultante).

En la figura 5.25 se reportan las curvas  $\delta m(H)$  obtenidas a 10 K, indicando que en ambos sistemas prevalecen las interacciones desmagnetizantes. Para nanopartículas del sistema  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se observa un máximo centrado en  $\sim 27$  kOe, mientras que en nanopartículas de  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se observa un máximo centrado en  $\sim 9$  kOe, de acuerdo a la menor anisotropía efectiva del último sistema. La intensidad de las interacciones puede cuantificarse al comparar  $\chi_{irr}(H)$  de ambos sistemas. La diferencia entre los valores de campo magnético  $H_{DCD}$  y  $H_{IRM}$  asociados a los máximos de las  $\chi_{irr}(H)$  obtenidas a partir de mediciones DCD e IRM respectivamente, está relacionada a un campo de interacciones dado por:

$$H_{INT} = \frac{H_{DCD} - H_{IRM}}{2} \quad (5.11)$$

La intensidad de las interacciones evaluada mediante la ecuación 5.11, reportadas en la tabla 5.3, resulta -0.1 y -0.9 kOe para  $\text{ZnO}/\text{CFO-8R}$  y  $\text{CoO}/\text{CFO-8R}$  respectivamente. Aunque el método empleado no permite distinguir el origen de las interacciones ya que se obtiene un valor efectivo, el signo negativo indica que predomina su naturaleza desmagnetizante, posiblemente debido a interacciones dipolares entre los momentos magnéticos que forman el recubrimiento.



**Figura 5.25:** Curvas  $\delta m$  para nanopartículas de  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

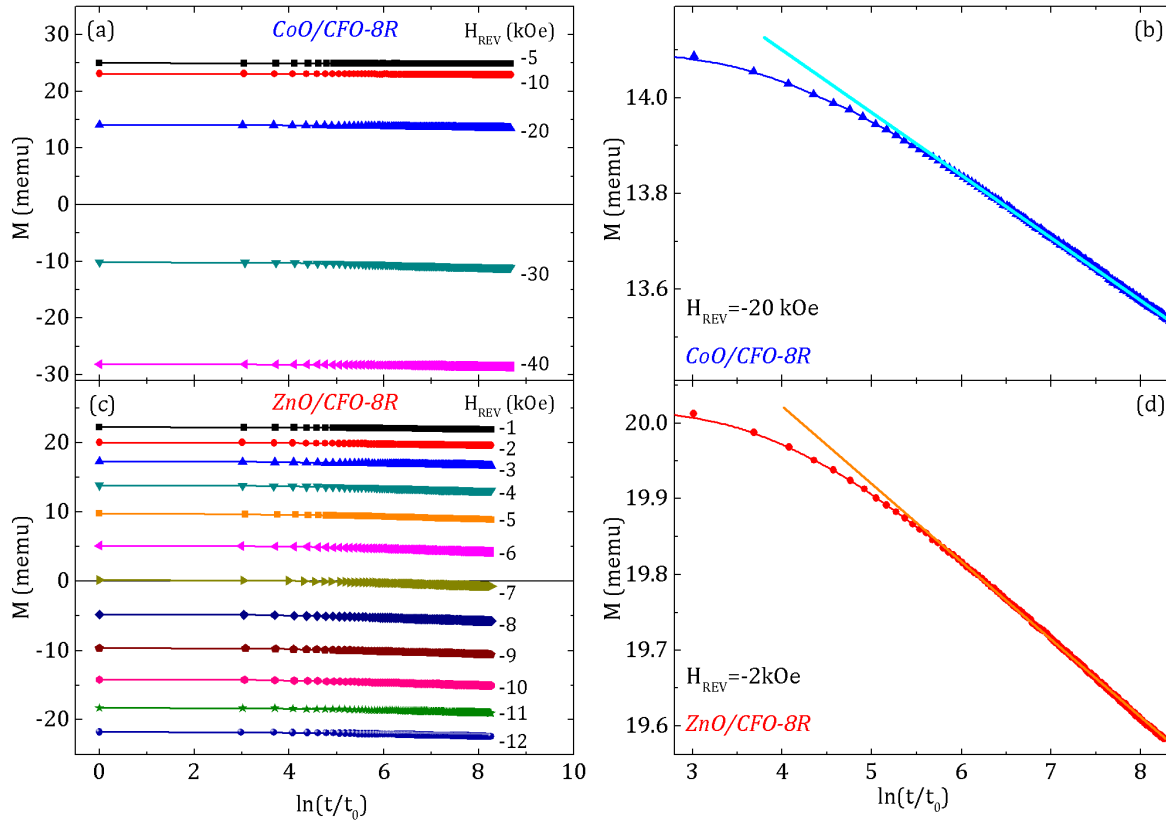
Un ulterior análisis del proceso de reversión de la magnetización se realizó mediante experimentos de relajación. Éstos fueron históricamente empleados para caracterizar medios de grabación magnética de datos con el objetivo de determinar la estabilidad de la información almacenada, aunque también pueden emplearse para estudiar la dependencia con el tiempo de las propiedades magnéticas de imanes permanentes [199, 200] y proveen información valiosa acerca del proceso de reversión de la magnetización y del origen de la histéresis [201–203]. Aquí, la dependencia con el tiempo de la magneti-

zación se investigó saturando las muestras con un campo de 50 kOe y midiendo luego la magnetización en función del tiempo luego de aplicar distintos campos de reversión cerca de la coercitividad de cada sistema.

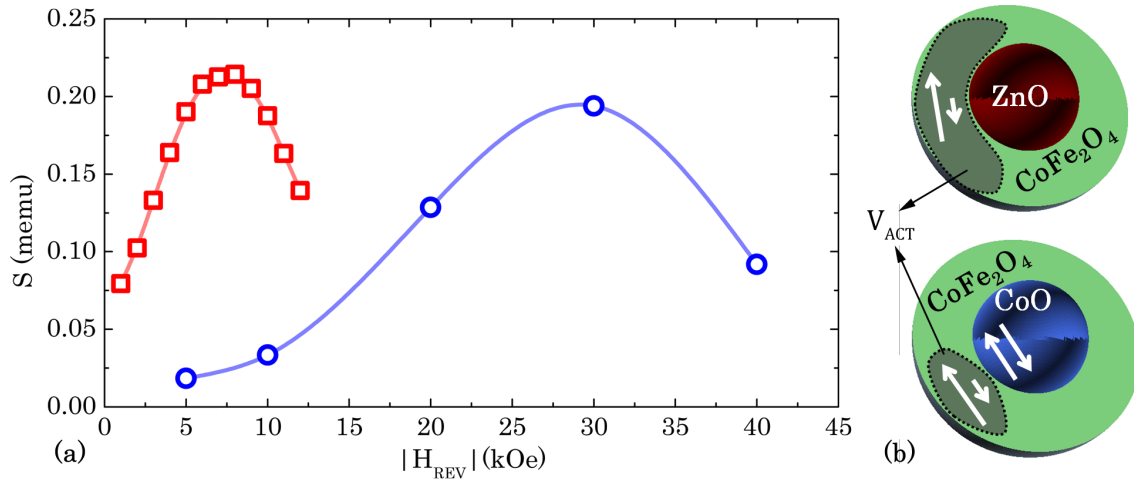
En nanopartículas, la relajación temporal de la magnetización se origina por la activación térmica de la reversión de los momentos magnéticos a través de la barrera de energía. Usualmente, ésta se describe mediante la caída logarítmica de  $M$ , donde  $S$  denota el coeficiente de viscosidad magnética,  $t$  el tiempo,  $t_0$  un tiempo de referencia y  $M(t_0)$  la magnetización a  $t_0$ :

$$M(t) = M(t_0) + S \ln(t/t_0) \quad (5.12)$$

La viscosidad magnética depende del campo al que se registra la magnetización y tiende a ser máxima cerca del  $H_C$  del sistema, reflejando la estrecha relación entre  $S$  y la barrera de energía representada por  $\chi_{irr}(H)$  [203]. A partir de la medición de  $M(t)$  a diferentes campos aplicados (figura 5.26) y su ajuste mediante la ecuación 5.12 se obtuvieron las curvas  $S(H)$  que se reportan en la figura 5.27. De los valores máximos de  $S(H)$  y  $\chi_{irr}(H)$  se puede definir un campo de fluctuaciones mediante  $H_f = S^{MAX}/\chi_{irr}^{MAX}$  [197, 204].  $H_f$  está asociado al volumen de activación ( $V_{ACT}$ ),



**Figura 5.26:** Variación temporal de la magnetización para distintos campos de reversión para nanopartículas de (a) CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y (c) ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En los recuadros (b,d) se muestra el ajuste lineal para ciertos campos de reversión.



**Figura 5.27:** (a) Coeficiente de viscosidad magnética en función del campo de reversión para nanopartículas de CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (b) diagrama esquemático del volumen de activación obtenido para cada uno de los sistemas.

definido como el menor volumen del material que revierte su magnetización en un único evento [205]:  $V_{ACT} = k_B T / (M_S H_f)$  [203, 206]. De esta forma, a partir de los valores de  $H_f$  obtenidos a 10 K, se calcularon los  $V_{ACT}$  de ambos sistemas, que resultan 69(5) y 46(6) nm<sup>3</sup> para ZnO/CFO-8R y CoO/CFO-8R respectivamente.

Considerando que el volumen total del recubrimiento de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  $V \sim 235$  nm<sup>3</sup> es similar en ambos sistemas, se obtiene que  $V_{ACT} \sim 1/3 V$  cuando el núcleo está compuesto por ZnO pero  $V_{ACT} \sim 1/5 V$  para un núcleo AFM. La nucleación de la magnetización durante el proceso de reversión se origina por variaciones locales de la anisotropía debidas, por ejemplo, al desorden estructural. Nucleación e interacciones son procesos que compiten [207] y, en este sentido, el acoplamiento AFM/FiM en nanopartículas CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> promueve un mayor grado de rotación incoherente.

En el caso de nanopartículas monodominio no interactuantes el volumen de activación se espera sea igual al volumen de la partícula, aunque efectos locales tienden a reducirlo [206]. En el modelo de Stoner-Wohlfarth para nanopartículas con anisotropía uniaxial, el volumen de activación puede calcularse a partir de  $V_{ACT} = V \sqrt{25 k_B T / (K V)}$  donde  $V$  denota el volumen físico y  $K$  la anisotropía magnética efectiva. Tal relación puede reescribirse en términos de la temperatura de bloqueo media como  $V_{ACT} = V \sqrt{T / \langle T_B \rangle}$  y luego el  $V_{ACT}$  esperado puede estimarse directamente de otros parámetros medidos. Estos cálculos llevan a un  $V_{ACT}$  de 45(2) nm<sup>3</sup> y 72(3) nm<sup>3</sup> para CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> respectivamente. Puede notarse que el  $V_{ACT}$  está de acuerdo con los valores reportados en la tabla 5.3, que provienen de mediciones independientes.

La intensidad de las interacciones intra-partícula puede estimarse de la barrera de energía. En un modelo simplificado, ésta es proporcional a  $\langle T_B \rangle$  (ecuación 5.3) por lo que la diferencia de las temperaturas de bloqueo de ambos sistemas permite estimar el

aumento de  $\Delta E$  en nanopartículas  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  producto del acoplamiento de intercambio:  $\Delta E_{\text{INTRA}}$ . La intensidad de las interacciones intra-partícula puede asociarse a un campo magnético efectivo mediante  $\Delta E_{\text{INTRA}} \sim H_{\text{INTRA}} M_S V_{\text{ACT}}$ . Luego, teniendo en cuenta los valores experimentales de  $V_{\text{ACT}}$  y una  $M_S \sim 80$  emu/g, puede estimarse un  $H_{\text{INTRA}} \sim 24$  kOe. Tal valor es mucho mayor que los campos de interacciones  $H_{\text{INT}}$  estimados a partir de los estudios de remanencia, resaltando que los experimentos de remanencia en este sistema fuertemente acoplado no permiten cuantificar las interacciones AFM/FiM predominantes, aunque sí son sensibles a interacciones dipolares entre los *clusters* magnéticos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . De acuerdo a [208], las curvas  $\delta m(H)$  no tienen en cuenta procesos cooperativos en la reversión de la magnetización cuando existe cierta rotación incoherente, lo que parece consecuencia de la interacción AFM/FiM.

### 5.4.3. Discusión

Los sistemas multicomponentes estudiados  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (DM/FiM) y  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (AFM/FiM), de tamaño y morfología análogos, permiten discutir algunos aspectos generales de las propiedades magnéticas de nanopartículas complejas.

En el caso de un núcleo no magnético, los resultados pueden interpretarse mediante el predominio de efectos de superficie inducidos en el *shell* debido a su morfología. La superficie magnética desordenada se refleja en la reducción de  $M_S$  con la temperatura y en un  $H_C$  relativamente pequeño comparado con nanopartículas monofásicas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , cuyo valor a baja temperatura es de entre 10 y 18 kOe [163, 179, 181, 209]. A su vez, mediciones de la viscosidad magnética sugieren que el volumen de activación es menor al volumen total del recubrimiento, aunque éste sea menor que el volumen crítico de monodominio. Tales resultados evidencian la importancia de efectos locales, *e. g.* inhomogeneidades estructurales y composicionales, sobre el proceso de reversión [207, 210].

Por otro lado, la interacción de intercambio en la interfaz reduce el desorden magnético en nanopartículas  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , como se refleja en la débil dependencia con la temperatura de  $M_S(T)$ , en concordancia con estudios previos de los efectos de las interacciones sobre las propiedades de nanopartículas magnéticas [211]. La respuesta magnética de las nanopartículas bimagnéticas está gobernada por las interacciones intra-partícula que llevan a un aumento de la estabilidad térmica y a un endurecimiento del sistema. La intensidad de las interacciones intra-partícula, estimada a partir de la barrera de energía, es mucho mayor que los campos de interacción obtenidos de los experimentos de remanencia, ratificando su origen en la interfaz AFM/FiM. Finalmente, la combinación de estudios de remanencia y relajación muestra que la interacción de intercambio en la interfaz gobierna el proceso de reversión de la magnetización al promover un volumen de activación más pequeño y un mayor grado de rotación in-

coherente.

## 5.5. Conclusiones

En este capítulo se abordó una caracterización exhaustiva de las propiedades magnéticas y estructurales de nanopartículas AFM/FiM basadas en estructuras *core/shell* de CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A partir de la discusión de los resultados se resaltaron aspectos generales esperados en sistemas multicomponentes que los distinguen de nanopartículas monofásicas.

El control de las dimensiones y morfología de nanopartículas con diámetros entre 5 y 11 nm permite ajustar la anisotropía magnética efectiva y obtener un aumento del campo coercitivo a baja temperatura de hasta 50 % en comparación a nanopartículas monofásicas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Se demostró que la variación de tamaño, interpretada mediante un modelo fenomenológico sencillo, gobierna la anisotropía magnética efectiva según la interacción de intercambio en la interfaz, lo que lleva a comportamientos opuestos a los esperados en partículas monofásicas (figura 5.9).

El tratamiento térmico sobre partículas AFM/FiM, prácticamente no explorado en la literatura, permite controlar la calidad del AFM, lo que representa una ventaja sobre las nanoestructuras tradicionales FM/AFM [47]. Esto se manifestó en los experimentos de DRX analizados en la sección 5.3 donde las reflexiones asociadas al núcleo AFM son mucho mejor definidas luego del recocido. La estabilidad química del CoO y su coherencia cristalográfica permiten incrementar la efectividad del acoplamiento en la interfaz. Gracias a ello, la estabilidad térmica del momento magnético de nanopartículas de 9 nm puede incrementarse hasta la temperatura de orden del núcleo AFM.

Finalmente, la comparación del sistema bimagnético con partículas estructuralmente análogas pero con un núcleo diamagnético permitieron identificar el origen de algunas características del primero. En ausencia del núcleo AFM, predominan los efectos de superficie sobre la ferrita (*i. e.* menor  $H_C$ , reducción de  $M_S$  con la temperatura), mientras que las interacciones intra-partícula estabilizan el momento magnético y gobiernan la anisotropía efectiva de nanopartículas bimagnéticas. Esto tiene consecuencias sobre el proceso de reversión de la magnetización, y un estudio de la remanencia y la relajación revela un menor volumen de activación en la muestra bimagnética, producto de la interacción con el núcleo y la mayor anisotropía efectiva.





# Capítulo 6

## Control de la anisotropía de intercambio en nanopartículas bimagnéticas

### 6.1. Introducción

El efecto de *exchange-bias* fue ampliamente investigado en películas delgadas, área que motivó importantes desarrollos tecnológicos [212, 213] y en los últimos años recobró interés su estudio en el campo de las nanopartículas [47, 93]. El tamaño, la morfología y la composición de nanopartículas bimagnéticas ha demostrado tener fuerte relevancia en los valores reportados para el  $H_{EB}$  [47]. Un ejemplo de ello se destacó en la figura 2.12 (sección 2.2) donde se muestra la compleja variación de  $H_C$  y  $H_{EB}$  al modificar el tamaño del núcleo AFM en estructuras MnO/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de tipo AFM/FiM [87].

En el capítulo anterior se estudió el sistema AFM/FiM CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y se encontró que la interacción de intercambio en la interfaz promueve un gran aumento de la anisotropía efectiva, mientras que la ausencia de *exchange-bias* se explicó teniendo en cuenta el predominio del acoplamiento en la interfaz sobre la energía de anisotropía del AFM. En este capítulo se presentan los resultados relativos al diseño de nanopartículas *core/shell* bimagnéticas CoO/ferrita, donde el Co<sup>2+</sup> de la ferrita fue parcialmente reemplazado por Ni<sup>2+</sup> o Zn<sup>2+</sup> con el objetivo de sintonizar la anisotropía de intercambio en la interfaz y el *exchange-bias*.

Es esperable que el empleo de ferritas mixtas Co-Ni y Co-Zn tenga consecuencias sobre la anisotropía magnética del recubrimiento, pero también sobre el acoplamiento en la interfaz AFM/FiM y sobre los efectos de superficie. El Ni<sup>2+</sup> es un ión  $3d^8$  que es responsable de la pequeña anisotropía del NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y de distintos efectos de superficie como altos campos de irreversibilidad, elevada susceptibilidad a campos altos o desorden superficial observados en óxidos de Ni nanoestructurados [48, 49, 214]. En cambio,

el  $\text{Zn}^{2+}$  es un ión  $3d^{10}$ , diamagnético, y dada su preferencia ocupacional por el sitio A de la espinela, el  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  *bulk* resulta AFM por debajo de 10 K. En nanoestructuras de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , se encontraron interesantes efectos como ferrimagnetismo inducido por vacancias de oxígeno [215] y moderadas o elevadas  $M_S$  en nanopartículas fabricadas por distintos métodos [216].

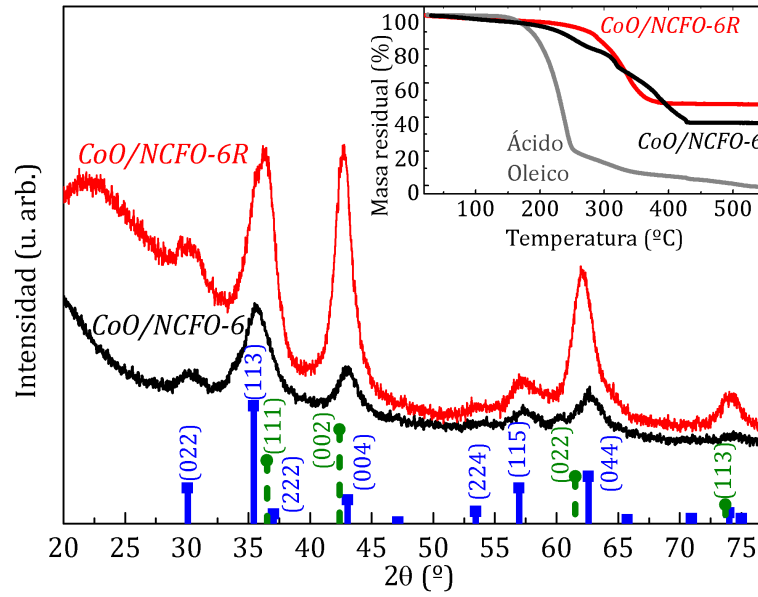
En la siguiente sección se presentan los resultados de la fabricación y del estudio mediante magnetometría DC y AC de nanopartículas  $\text{CoO}/\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  recocidas y sin tratar. Se discuten los efectos de la morfología *core/shell* y las consecuencias de un tratamiento térmico sobre las interacciones y los efectos de superficie. En la tercera sección del capítulo se muestran los resultados de la fabricación y estudio de cinco muestras de composición  $\text{CoO}/\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  donde se varió sistemáticamente el contenido de Zn entre  $x = 0$  y  $x = 1$ . Ambos materiales son sistemas *core/shell* AFM/FiM invertidos no reportados hasta el momento en la literatura.

## 6.2. Nanopartículas $\text{CoO}/\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Se fabricaron nanopartículas *core/shell* ajustando la composición del recubrimiento según lo detallado en la sección 3.4, obteniendo muestras recocidas (muestra *CoO/NCFO-6R*) y sin tratar (muestra *CoO/NCFO-6*). Como se mostró en el capítulo anterior, el recubrimiento de ferrita de Ni-Co permite un mejor control de la calidad del CoO (sección 5.3) y el momento magnético de la ferrita puede estabilizarse por las interacciones con el núcleo AFM (sección 5.4).

La figura 6.1 muestra los difractogramas de *CoO/NCFO-6* y *CoO/NCFO-6R*. Los picos se indexaron con las posiciones de las estructuras  $Fm\bar{3}m$  para el CoO *bulk* (ficha JCPDS-ICDD #43-1004) y  $Fd\bar{3}m$  para el  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  *bulk* (ficha JCPDS-ICDD #98-006-9372). Las intensidades relativas de las fases en ambas muestras confirman que el tratamiento térmico permite aumentar la cristalinidad del CoO y controlar así la calidad del AFM. El parámetro de red obtenido en ambos casos reproduce el valor del CoO *bulk*, 0.426(1) nm, mientras que para la ferrita se obtuvo un parámetro de red de 0.835(1) nm, en buen acuerdo con los valores esperados para una ferrita de Ni-Co dado que  $a_{\text{CFO}} = 0.839$  nm y  $a_{\text{NFO}} = 0.834$  nm. Los tamaños medios de la cristalita  $D$  de cada fase se estimaron mediante la expresión de Scherrer (ecuación 4.2), utilizando las reflexiones (022) y (115) de la espinela y la reflexión (002) del monóxido, y se resumen en la tabla 6.1. Mientras  $D_{\text{NCFO}}$  resulta similar para ambas muestras,  $D_{\text{CoO}}$  es ligeramente mayor para la muestra recocida.

La caracterización de los materiales prosiguió mediante el análisis de micrografías TEM e histogramas obtenidos luego de medir  $\sim 250$  partículas de cada muestra, como se resume en las figuras 6.2 y 6.3. Del ajuste de los histogramas empleando una función lognormal se obtuvieron los diámetros medios de las partículas y su desvío estándar,

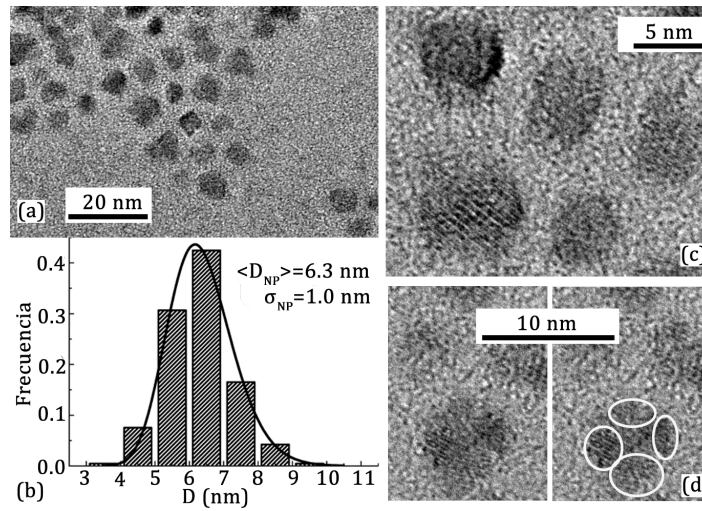


**Figura 6.1:** Difractogramas de RX de muestras recocidas,  $\text{CoO}/\text{NCFO-6R}$ , y sin tratar,  $\text{CoO}/\text{NCFO-6}$ , donde se indican las posiciones de las reflexiones *bulk* del  $\text{CoO}$  (líneas verticales punteadas) y del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (líneas verticales sólidas). El recuadro superior indica la masa residual en un experimento termogravimétrico.

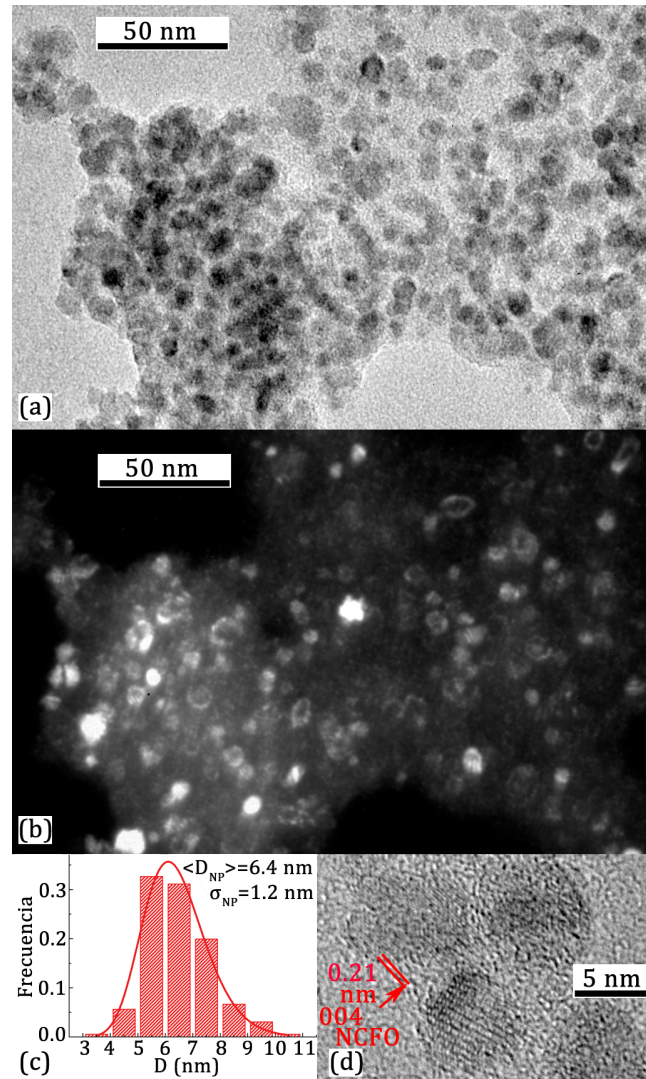
**Tabla 6.1:** Resumen de la caracterización estructural de las muestras  $\text{CoO}/\text{NCFO-6}$  y  $\text{CoO}/\text{NCFO-6R}$ : diámetro medio de las NPs ( $\langle D_{NP} \rangle$ ) con su desvío estándar ( $\sigma_{NP}$ ) medidos en el TEM, tamaño medio de la cristallita de  $\text{CoO}$  ( $D_{\text{CoO}}$ ) y de  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $D_{\text{NCFO}}$ ) estimados mediante DRX. Todos los valores están expresados en nm.

CoO/ $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Muestra	DRX		TEM	
	$D_{\text{CoO}}$	$D_{\text{NCFO}}$	$\langle D_{NP} \rangle$	$\sigma_{NP}$
$\text{CoO}/\text{NCFO-6}$	5.0(2)	4.7(3)	6.3	1.0
$\text{CoO}/\text{NCFO-6R}$	5.4(2)	4.5(3)	6.4	1.2

también resumidos en la tabla 6.1. Imágenes de campo oscuro se obtuvieron posicionando la apertura objetivo en la posición (022) del anillo de difracción asociado a la ferrita y confirman la morfología *core/shell* (ver figura 6.3b). El análisis TEM sugiere la presencia de material orgánico residual de la síntesis que mantiene dispersas las partículas, incluso en la muestra tratada térmicamente. Para esclarecer este punto se realizaron mediciones de termogravimetría (5 °C/min, atmósfera aire), mostradas en el recuadro de la figura 6.1, donde se observa también la curva obtenida para ácido oleico puro. A partir de éstas, se determinó la fracción de masa orgánica remanente que resultó de 63% y 53% para las partículas sin tratar y recocidas respectivamente, estimaciones que se utilizaron para corregir los valores de magnetización. Cabe destacar que el material orgánico se descompone a temperaturas más altas que el ácido oleico, lo que sugiere que las moléculas de ácido oleico se estabilizan al coordinar las nanopartículas [91]. Además, la descomposición de la masa orgánica en la muestra recocida es despreciable por debajo de los 300 °C a la que fue tratada previamente. Por otra parte, se estimó un espesor de ferrita de  $\sim 1.5$  nm en ambas muestras, a partir del cual



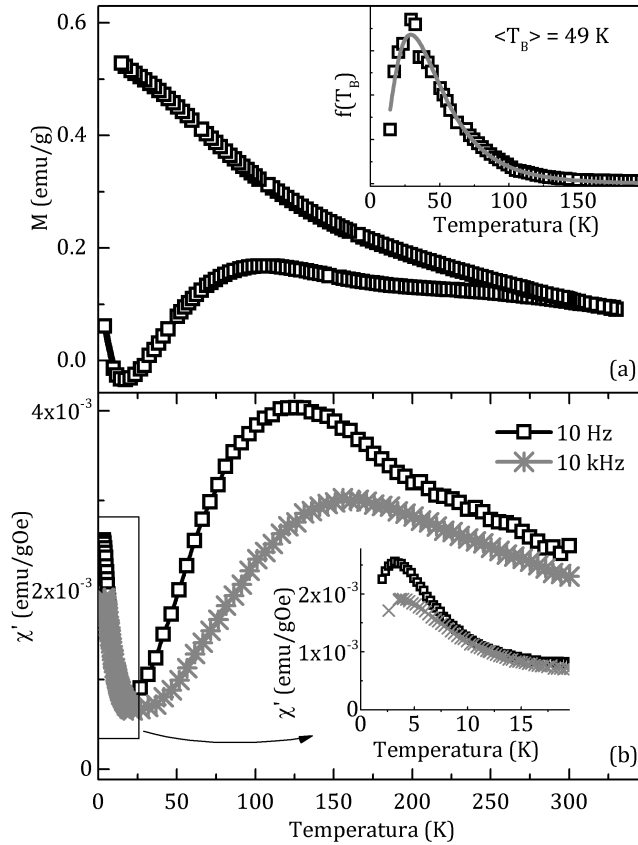
**Figura 6.2:** (a) Imagen TEM de campo claro, (b) histograma de distribución de tamaños ajustado por una función lognormal, (c) imagen HRTEM de la muestra *CoO/NCFO-6*.



**Figura 6.3:** (a) Imagen TEM de campo claro, (b) imagen TEM de campo oscuro, (c) histograma de distribución de tamaños ajustado por una función lognormal y (d) imagen HRTEM de la muestra *CoO/NCFO-6R*.

se puede concluir que el volumen total del recubrimiento ( $112\text{-}117\text{ nm}^3$ ) es entre 2 y 3 veces mayor que el volumen estimado de la cristalita ( $D_{\text{NCFO}}$ ). Apoyada por imágenes de HRTEM como la mostrada en la figura 6.2d, tal diferencia se explica al considerar que el recubrimiento está formado por entre 2 y 3 granos de  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , pudiendo estar incluso parcialmente alineados entre sí tal como se observó en otros sistemas [44, 91].

La figura 6.4a muestra la variación de la magnetización en función de la temperatura según el protocolo ZFC-FC para la muestra  $\text{CoO}/\text{NCFO-6}$ , medida con un campo aplicado de 50 Oe. La magnetización es reversible para  $T > 270\text{ K}$  debido a la relajación SPM. Para menores temperaturas ambas curvas se separan de acuerdo al bloqueo progresivo de los momentos magnéticos. Para la curva FC se observa un aumento monótono al disminuir la temperatura mientras que en la curva ZFC se observa un marcado incremento para  $T < 15\text{ K}$ . En el recuadro de la figura se muestra la distribución de temperaturas de bloqueo  $f(T_B)$  calculada mediante la ecuación 2.14 que, ajustada por una función lognormal, revela una  $\langle T_B \rangle = 49\text{ K}$ .

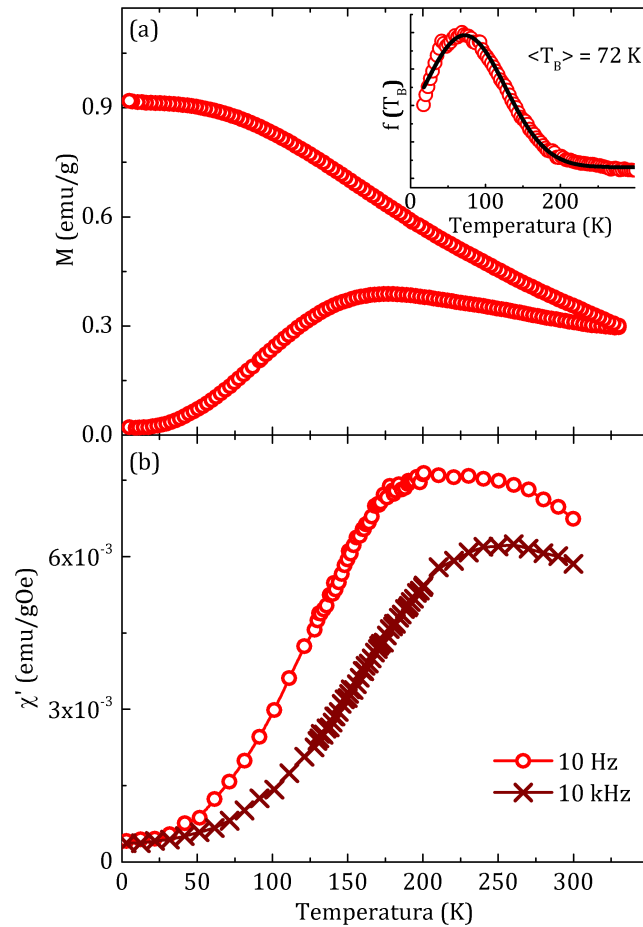


**Figura 6.4:** Dependencia de (a) la magnetización DC y (b) la parte real  $\chi'$  de la susceptibilidad AC (a distintas frecuencias representativas) en función de la temperatura para la muestra  $\text{CoO}/\text{NCFO-6}$ . El recuadro superior indica la distribución de temperaturas de bloqueo  $f(T_B)$  y el recuadro inferior representa un detalle de la región resaltada en el gráfico.

Con el objetivo de esclarecer la respuesta magnética del material se estudió la componente real  $\chi'$  de la susceptibilidad AC en función de la temperatura. La medición

se realizó con un campo  $H_{AC} = 10$  Oe para distintas frecuencias entre 10 Hz y 10 kHz, tal como se observa en la figura 6.4b (para mayor claridad solo se muestran las dos frecuencias extremas del experimento). El aspecto más relevante del análisis tiene que ver con la presencia de dos picos: uno a  $T \sim 3$  K y otro a mayor temperatura, con distinta dependencia frente a la variación de la frecuencia. Mientras que el máximo encontrado a baja temperatura depende solo ligeramente con la frecuencia, el máximo de mayor temperatura se ubica a  $T \sim 125$  K para  $f = 10$  Hz, alcanzando los  $T \sim 160$  K para  $f = 10$  kHz.

En cambio, la respuesta magnética de la muestra recocida resulta diferente, como se aprecia en la figura 6.5 donde se reportan también la variación de la magnetización DC y de la parte real  $\chi'$  de la susceptibilidad AC, obtenidas con un campo de 50 Oe y 10 Oe respectivamente. El máximo de la curva ZFC se ubica alrededor de  $T \sim 175$  K, por arriba del valor correspondiente a la muestra *CoO/NCFO-6*. Además, la curva FC se aplan a bajas temperaturas, sugiriendo la presencia de interacciones entre los momentos magnéticos y su valor resulta notablemente superior para la muestra *CoO/NCFO-6R*. La  $\langle T_B \rangle$ , estimada de manera análoga a lo realizado para la muestra



**Figura 6.5:** Dependencia de (a) la magnetización DC y (b) la parte real  $\chi'$  de la susceptibilidad AC (a distintas frecuencias representativas) en función de la temperatura para la muestra *CoO/NCFO-6R*. El recuadro superior indica la distribución de temperaturas de bloqueo  $f(T_B)$ .

sin tratar, resulta  $\sim 72$  K (recuadro superior de la figura 6.5). La susceptibilidad AC, en este caso, muestra un único máximo a  $T \sim 210$  K para  $f = 10$  Hz que aumenta hasta  $\sim 250$  K al incrementar la frecuencia hasta  $f = 10$  kHz, sin evidencias de anomalías a baja temperatura. Cabe destacar que el máximo asociado al bloqueo de los momentos magnéticos de las nanopartículas es más ancho y se ubica  $\sim 100$  K por arriba en comparación con lo observado para  $\text{CoO}/\text{NCFO-6}$ . Tal diferencia puede deberse a la presencia de mayores interacciones entre los momentos magnéticos, en concordancia con una mayor  $\langle T_B \rangle$ , y a una dispersión de tamaños levemente superior en la muestra recocida.

El proceso de bloqueo y el *freezing* colectivo puesto en evidencia por la caracterización dinámica de la magnetización se analizó de acuerdo a la variación de las propiedades en función de la frecuencia. La fuerte dependencia del máximo observado a alta temperatura con  $f$  es consistente con un proceso de activación térmica a través de la barrera de energía  $\Delta E$ . De todas formas, al ajustar la posición del pico para distintas frecuencias asociadas a tiempos de relajación  $\tau = 1/f$ , según una ley de Arrhenius (véase ecuación 2.7) se obtienen resultados que carecen de sentido físico. Para la muestra  $\text{CoO}/\text{NCFO-6}$  resultan  $\Delta E/k_B = 3744$  K y  $\tau_0 = 8 \cdot 10^{-15}$  s, el último al menos 3 órdenes de magnitud por debajo del valor esperado para un sistema FiM [217]; mientras que para la muestra  $\text{CoO}/\text{NCFO-6R}$  los valores son aún menos realistas:  $\Delta E/k_B = 9447$  K y  $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-21}$  s. Esto evidencia claramente la presencia de interacciones que afectan el proceso de relajación. El paso siguiente consistió en estudiar la dependencia de la posición de los máximos de  $\chi'$  con la frecuencia mediante la expresión fenomenológica de Vogel-Fulcher [169, 218] dada por:

$$\tau = \tau_0 e^{(\Delta E/k_B)/(T-T_0)} \quad (6.1)$$

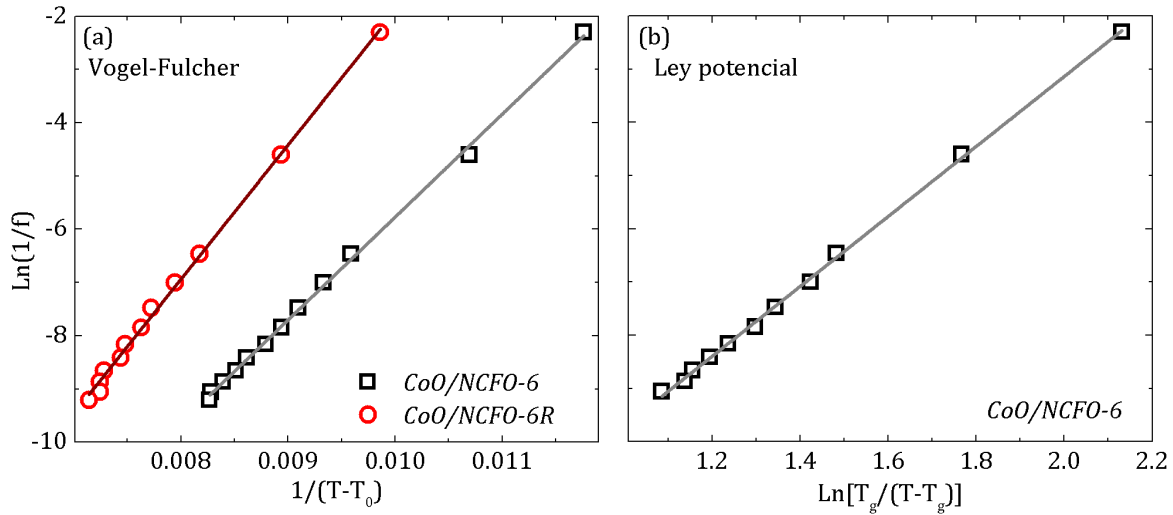
donde  $T_0$  es un término que tiene en cuenta los efectos de interacciones efectivas moderadas o débiles entre los momentos magnéticos. En la figura 6.6a se muestran los picos de alta temperatura de ambas muestras (asociados a distintos valores de  $\tau$ ) en función de  $1/(T - T_0)$  y las rectas de los ajustes correspondientes. Los parámetros obtenidos del mismo se resumen en la tabla 6.2 donde se observa que los mayores valores de  $T_0$  y  $\Delta E$  están de acuerdo con mayores interacciones intrapartícula en la muestra recocida que afectan, no sólo el parámetro  $T_0$  sino la propia barrera de energía.

La dependencia con la frecuencia del pico de baja temperatura (muestra  $\text{CoO}/\text{NCFO-6}$ ) revela, en cambio, una dinámica mucho más lenta. De hecho, ambas expresiones Arrhenius y Vogel-Fulcher llevan a parámetros sin sentido físico por lo que el comportamiento de la susceptibilidad, en este rango de temperaturas, no estaría asociado a un proceso de activación térmica de momentos magnéticos individuales o débilmente interactuantes. En cambio, un mecanismo de *freezing colectivo* como el enfoque de *cri-*

*tical slowing down* [219], podría describir el proceso. Éste consiste en la divergencia de la longitud de correlación al acercarse a la temperatura de la transición  $T_g$  según lo esperado para una transición de fase continua [220]. En tal caso,  $\tau$  está relacionado al tiempo de relajación microscópico  $\tau_0$  de acuerdo a una ley potencial:

$$\tau = \tau_0 \left( \frac{T_g}{T - T_g} \right)^{z\nu} \quad (6.2)$$

donde  $T_g$  es la temperatura de *freezing*,  $\nu$  es el exponente crítico de la longitud de correlación y  $z$  es el exponente dinámico. Del ajuste mediante la ecuación 6.2, presentado en la figura 6.6b, se obtuvieron:  $T_g = 3.0$  K,  $z\nu = 6.6$  y  $\tau_0 = 1.3 \cdot 10^{-8}$  s. Mientras  $z\nu$  coincide con los valores típicos asociados a los exponentes críticos observados en *spin-glasses* ( $z\nu = 6 - 9$ ), el tiempo de relajación es algo mayor y se acerca a los valores propuestos para sistemas con un proceso de tipo *cluster-spin-glass* o *superspin-glass* [96, 188, 221–224].



**Figura 6.6:** Dependencia con la frecuencia de (a) el máximo de alta temperatura y (b) el máximo de baja temperatura para las muestras  $\text{CoO/NCFO-6}$  y  $\text{CoO/NCFO-6R}$ . Las líneas sólidas indican el ajuste de los datos experimentales con la ecuación 6.1 en (a) y la ecuación 6.2 en (b).

La dependencia de la magnetización frente a la variación de temperatura y frecuencia de la muestra  $\text{CoO/NCFO-6}$  da una perspectiva general del sistema *core/shell*: los momentos magnéticos de los nanocristales que forman el recubrimiento FiM presentan cierto grado de desorden magnético, interacciones débiles y un comportamiento SPM a temperatura ambiente bloqueando alrededor de  $\langle T_B \rangle = 49$  K. Al disminuir aún más la temperatura, disminuye la fluctuación térmica de los momentos y aumenta la correlación de corto alcance por lo que los nanoagregados atraviesan un *freezing* de tipo *cluster-spin-glass* a  $T \sim 3$  K. En la muestra recocida, la estabilidad térmica del momento magnético es mayor y, en consecuencia,  $\langle T_B \rangle$  aumenta considerablemente. En



**Tabla 6.2:** Resumen de los resultados de los experimentos DC y AC: temperatura de bloqueo media  $\langle T_B \rangle$ , coercitividad a 10 K ( $H_C$ ), campo de *exchange-bias* a 10 K ( $H_{EB}$ ) y parámetros calculados a partir del modelo de Vogel-Fulcher para los máximos de  $\chi'$  de alta temperatura y a partir de la ley potencial para los máximos  $\chi'$  de baja temperatura.

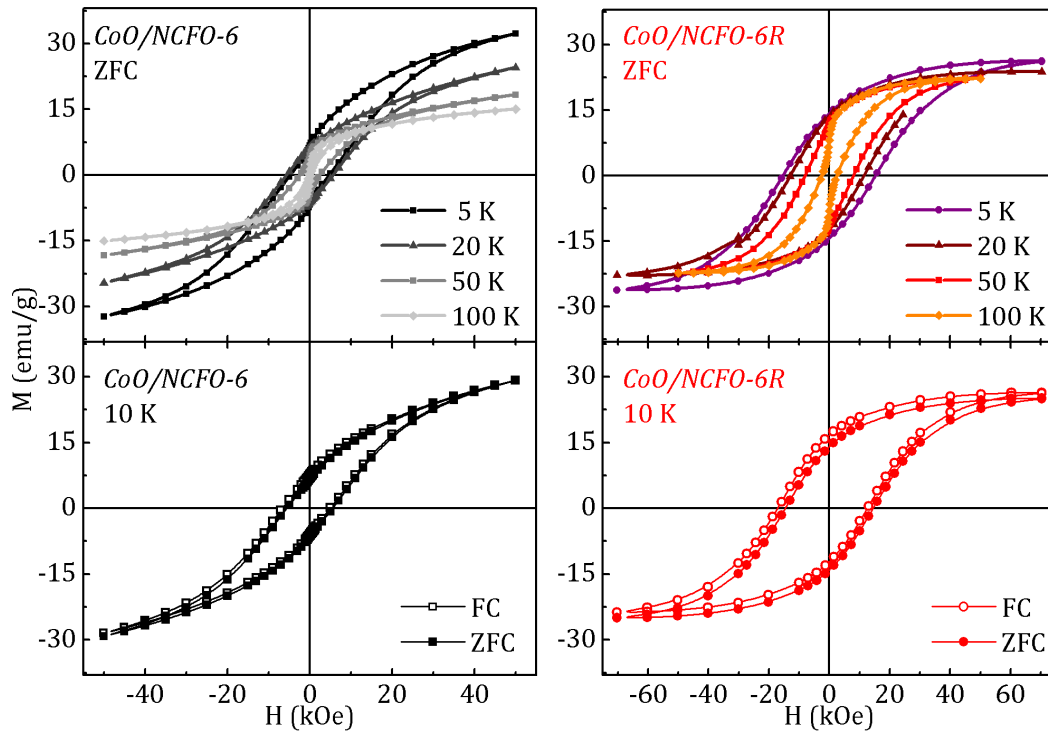
Muestra	$\langle T_B \rangle$ (K)	$H_C$ (kOe)	$H_{EB}$ (kOe)	Vogel-Fulcher (Alta-T)			Ley potencial (Baja-T)		
				$\tau_0$ (s)	$T_0$ (K)	$E/k_B$ (K)	$\tau_0$ (s)	$T_g$ (K)	$z\nu$
<i>CoO/NCFO-6</i>	49	5.5	0.8	$1.3 \cdot 10^{-11}$	40(12)	1933(23)	$8.5 \cdot 10^{-8}$	3.0(1)	6.6(1)
<i>CoO/NCFO-6R</i>	72	14.6	2.3	$1.7 \cdot 10^{-12}$	112(23)	2514(40)	—	—	—

relación a este punto, Maaz *et al.* encontraron un máximo en la curva ZFC a 170 K para nanopartículas monofásicas de Co<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 12 nm [225] mientras que un valor de 120 K fue medido en nanopartículas de Co<sub>0.42</sub>Ni<sub>0.56</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 6.6 nm [226]. La comparación refleja el incremento de la estabilidad térmica del sistema bimagnético estudiado, cuyo volumen efectivo es menor que los casos mencionados. Tal incremento está relacionado al aumento de la densidad de enlaces de acoplamiento por intercambio en la interfaz AFM/FiM como consecuencia, probablemente, del aumento del orden cristalino del CoO, confirmado por los experimentos de DRX. La mayor interacción en la interfaz sería además responsable de la ausencia de anomalías a baja temperatura en la susceptibilidad magnética.

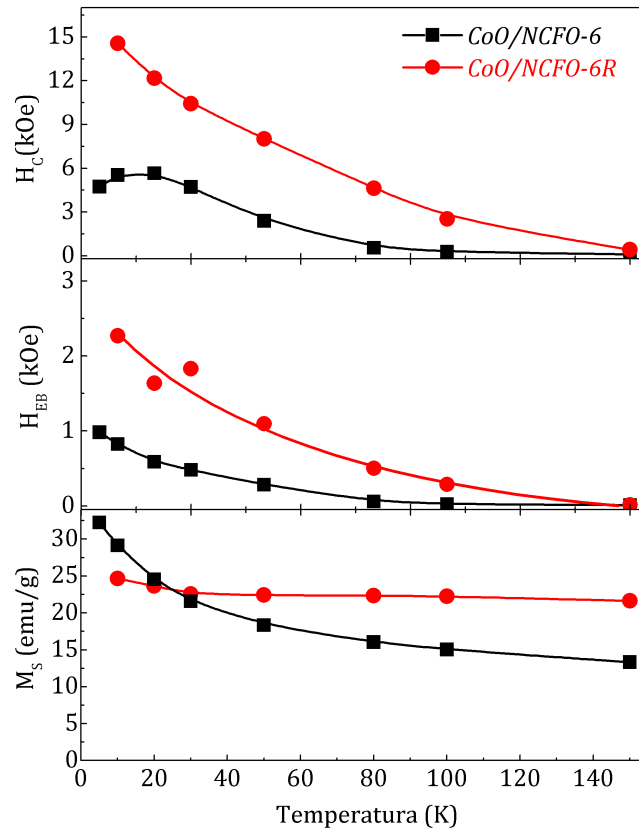
A pesar de que hasta aquí los resultados permiten explicar la dinámica del momento magnético, éstos no dan mayores detalles sobre el rol del acoplamiento AFM/FiM, por lo cual se analizó la variación de la magnetización frente al campo aplicado. En la figura 6.7 se muestran ciclos medidos tanto bajo un protocolo ZFC como FC, este último enfriando la muestra desde 320 K con un campo aplicado de 10 kOe. La característica más saliente es el aumento del  $H_C$  al recocer la muestra que, a 10 K, varía de 5.5 kOe a 14.6 kOe. Tal incremento es aún más evidente si se compara con nanopartículas monofásicas de Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, cuyo  $H_C$  resulta, por ejemplo,  $\sim 6$  kOe y  $\sim 12$  kOe para partículas de 7.6 nm y 22 nm [227, 228], respectivamente.

Mientras la coercitividad de la muestra *CoO/NCFO-6R* aumenta monótonamente al disminuir la temperatura, en la muestra *CoO/NCFO-6* se observa una disminución de ésta por debajo de 14 K (véase figura 6.8). Tal dependencia no-monótona puede estar asociada a la frustración magnética resultante del aumento de la correlación entre los espines superficiales y de las interacciones intra- o interpartícula [49, 214, 224, 229]. Ambas muestras revelan la presencia de un corrimiento de los ciclos de histéresis hacia valores negativos de campos lo que se interpretó como un *exchange-bias* originado por la presencia de interacciones de intercambio en la interfaz AFM-duro/FiM-blando. Cabe destacar además que el  $H_{EB}$  observado es alrededor de 3 veces mayor en la muestra *CoO/NCFO-6R*.

Aunque en un sistema ideal se esperarían observar *exchange-bias* e incremento del coercitivo hasta la  $T_N$  del AFM, en muchas nanoestructuras se ha reportado que los



**Figura 6.7:** Curvas de histéresis ZFC a distintas temperaturas y curvas FC a 10 K para las muestras *CoO/NCFO-6* y *CoO/NCFO-6R*.



**Figura 6.8:** Dependencia del campo coercitivo ( $H_C$ ), el *exchange-bias* ( $H_{EB}$ ) y la magnetización de saturación ( $M_S$ ) para las muestras *CoO/NCFO-6* y *CoO/NCFO-6R*.

efectos desaparecen a temperaturas muy por debajo de tal valor [47]. Este aspecto todavía no está del todo claro y, aunque se ha reportado una disminución en la  $T_N$  del CoO (de hasta algunas decenas de K) debido a los efectos de tamaño [230], también se observó un aumento de la  $T_N$  del CoO debido a efectos de proximidad en heteroestructuras [231]. En el caso aquí estudiado, es esperable que la reducción de la energía de anisotropía total del AFM juegue un rol importante. De hecho, esto podría llevar a la imposibilidad de anclar los espines del FiM por el acople en la interfaz debido a (i) la propia relajación SPM del momento magnético del núcleo o (ii) a que la reversión del FiM puede generar la rotación del momento del núcleo si su anisotropía es suficientemente baja [56]. Las interacciones afectan la distribución de energías de barrera que depende entonces del acoplamiento de intercambio en la interfaz y de la calidad de ésta. Por lo tanto, a pesar de la estrecha distribución de tamaños, variaciones locales de la anisotropía y la posibilidad de interdifusión en la interfaz pueden contribuir al ensanchamiento de  $f(T_B)$  [232, 233] y promover  $H_C$  o  $H_{EB}$  apreciables hasta 100 o 150 K para muestras sin tratar y recocidas, respectivamente.

Por otra parte, en la muestra *CoO/NCFO-6* se observa también un marcado aumento de la  $M_S$  al disminuir la temperatura, que podría estar asociado a efectos de superficie como sugiere la elevada susceptibilidad a 50 kOe y 5 K observada en la figura 6.7. A pesar de dicho aumento, aún considerando los volúmenes relativos de ambas fases, el valor de  $M_S$  encontrado resulta inferior al valor esperado para la ferrita bulk (80 emu/g), como se manifiesta frecuentemente en sistemas nanoestructurados [72].

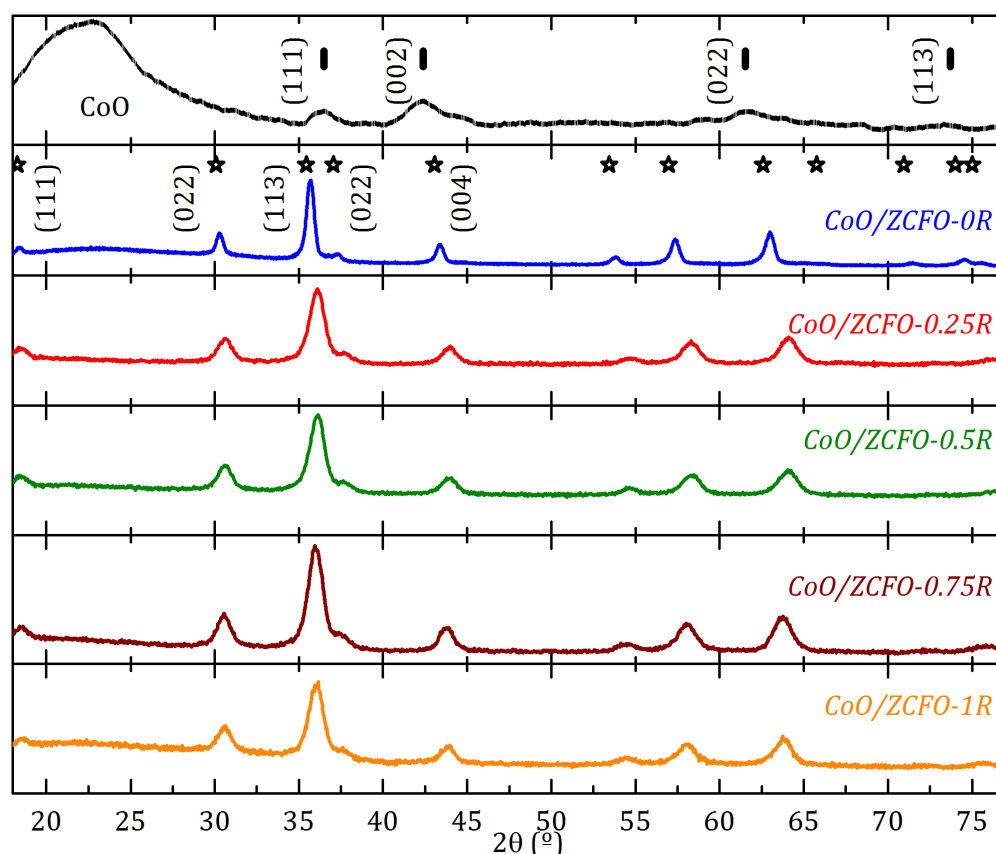
Los mayores valores de  $H_{EB}$  registrados para la muestra recocida indican una mayor capacidad del AFM de anclar los espines del FiM, lo que se puede atribuir también a la mayor calidad del CoO luego del recocido. A pesar de ello, el importante aumento del  $H_C$  indica que una fracción de los espines del AFM rotan con el FiM promoviendo el incremento de su anisotropía efectiva. Estos efectos son menos evidentes en la muestra *CoO/NCFO-6* cuyo acoplamiento en la interfaz es menos efectivo debido a la menor cristalinidad del núcleo. La respuesta magnética de la muestra sin recocer es similar a la observada en nanopartículas FiM huecas, donde el recubrimiento consiste en nanocristales SPM interactuantes. La interrelación entre las interacciones de los nanocristales que conforman la ferrita y el desorden magnético propio del sistema (debido, por ejemplo, a efectos de superficie, desorden cristalino o distribución de ejes fáciles en el recubrimiento) llevan a una mayor frustración magnética que se manifiesta en el proceso de *freezing* descrito a baja temperatura [223, 234].

### 6.3. Nanopartículas CoO/Zn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Ajustando los parámetros de síntesis del método *heat-up* fue posible obtener núcleos de CoO encapsulados en ferritas mixtas de Zn-Co. Se fabricaron 5 muestras variando sis-

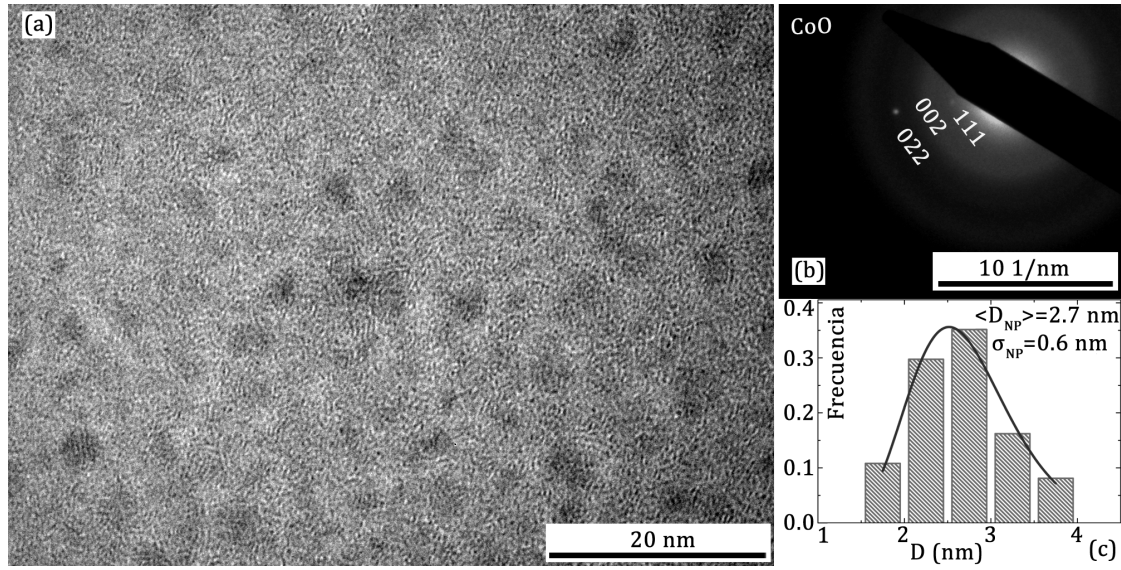
temáticamente la concentración de Zn en la ferrita ( $x$ ) entre 0 (sistema CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y 1 (sistema CoO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Los parámetros de síntesis se detallaron en el capítulo 3 y en las secciones 5.3 y 6.2 se demostró que el recubrimiento de ferrita protege al CoO frente a la oxidación.

La caracterización estructural, presentada a continuación, confirmó la morfología *core/shell* y un tamaño total entre 10 y 12 nm. Los experimentos de DRX realizados para los núcleos de CoO (tal como fueron extraídos luego de la primera etapa de la síntesis) y para las muestras bimagnéticas (tratadas térmicamente) se muestran en la figura 6.9. Para los núcleos de CoO se observan reflexiones de Bragg anchas asociadas a una fase nanocrystalina indexada con las posiciones esperadas para CoO *bulk* (ficha JCPDS-ICDD #43-1004). El tamaño de cristalita analizado mediante la expresión de Scherrer (ecuación 4.2) resulta de 3.0 nm, lo que coincide con el tamaño medio obtenido a partir del análisis TEM, 2.7 nm (véase figura 6.10).



**Figura 6.9:** Difractogramas de RX de núcleos de CoO y nanopartículas *core/shell* CoO/Zn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Se indican, para comparar, las posiciones de las reflexiones *bulk* del CoO (líneas verticales) y del CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (estrellas).

En los difractogramas de las partículas *core/shell* solo se distinguen reflexiones asociadas a la espinela, probablemente debido al ensanchamiento de los picos del CoO dado su tamaño reducido y a la diferencia de intensidades entre ambas fases. Las posiciones esperadas para CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> *bulk* (ficha JCPDS-ICDD #22-1086), también indicadas en la



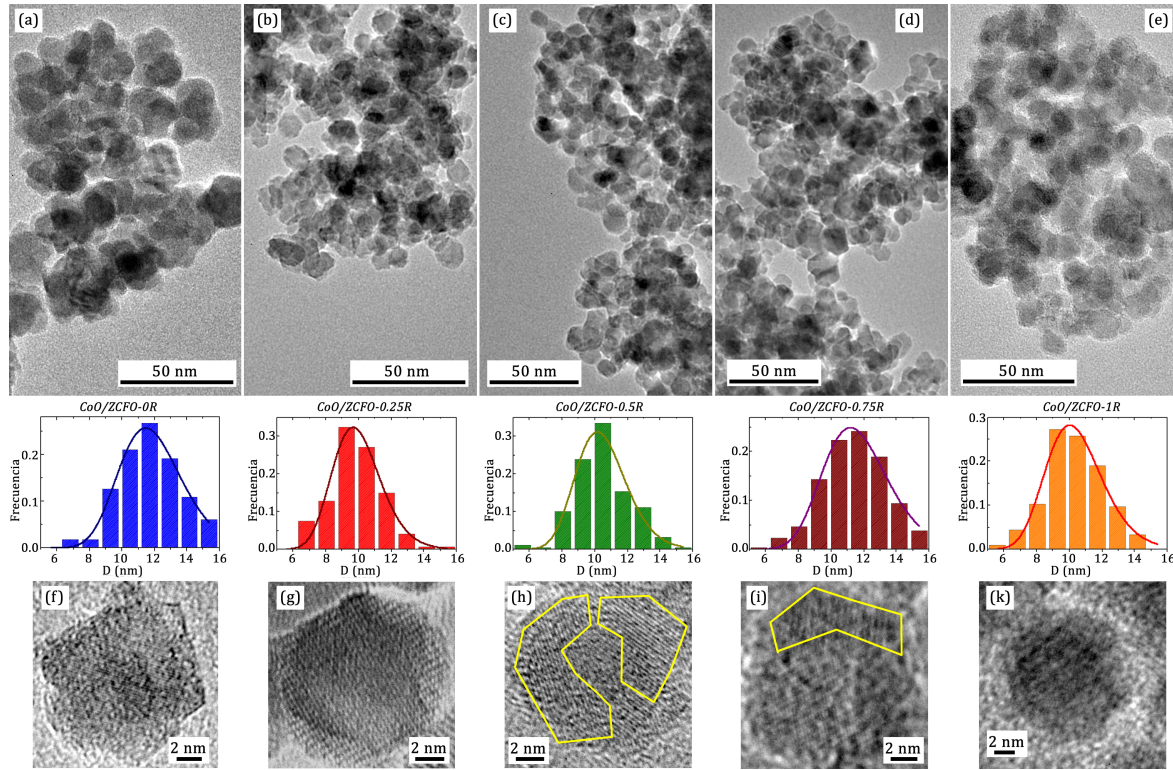
**Figura 6.10:** (a) Imagen TEM, (b) patrón de difracción de electrones y (c) histograma de distribución de tamaños ajustado por una función lognormal de núcleos de CoO.

figura 6.9, revelan que el parámetro de red de la ferrita ( $a_{\text{ZCFO}}$ ) resumido en la tabla 6.3 decrece levemente para muestras con mayor contenido de Zn. Aunque para  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  *bulk* se espera un mayor parámetro de red que para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  *bulk* ( $a_{\text{ZFO}} = 0.844$  nm y  $a_{\text{CFO}} = 0.839$  nm), se han observado comportamientos disímiles en nanopartículas [235, 236], asociados a la similitud entre los radios iónicos de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  y a variaciones en el grado de inversión de la ferrita. Como se discutirá más adelante, la elevada  $M_S$  registrada para la muestra *CoO/ZCFO-1R* refuerza la hipótesis de la inversión catiónica. La composición se controló evaluando la relación entre la fracción atómica de Zn y Fe obtenidas mediante EDS y los resultados concuerdan con los valores nominales.

**Tabla 6.3:** Resumen de la caracterización estructural de nanopartículas  $\text{CoO}/\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ : valor nominal ( $x_{\text{NOM}}$ ) y experimental ( $x_{\text{EXP}}$ ) del contenido de Zn, diámetro medio de las NPs ( $\langle D_{\text{NP}} \rangle$ ) con su desvío estándar ( $\sigma_{\text{NP}}$ ) medidos en el TEM, y parámetro de red de la ferrita ( $a_{\text{ZFCO}}$ ).

Muestra	$x_{\text{NOM}}$	$x_{\text{EXP}}$	$\langle D_{\text{NP}} \rangle$ (nm)	$\sigma_{\text{NP}}$ (nm)	$a_{\text{ZCFO}}$ (nm)
<i>CoO/ZCFO-0R</i>	0	—	12.0	2.1	0.834(1)
<i>CoO/ZCFO-0.25R</i>	0.25	0.4(2)	10.0	1.5	0.829(2)
<i>CoO/ZCFO-0.5R</i>	0.5	0.5(3)	10.5	1.6	0.829(2)
<i>CoO/ZCFO-0.75R</i>	0.75	0.7(2)	11.7	2.0	0.830(1)
<i>CoO/ZCFO-1R</i>	1	0.9(2)	10.4	1.7	0.828(2)

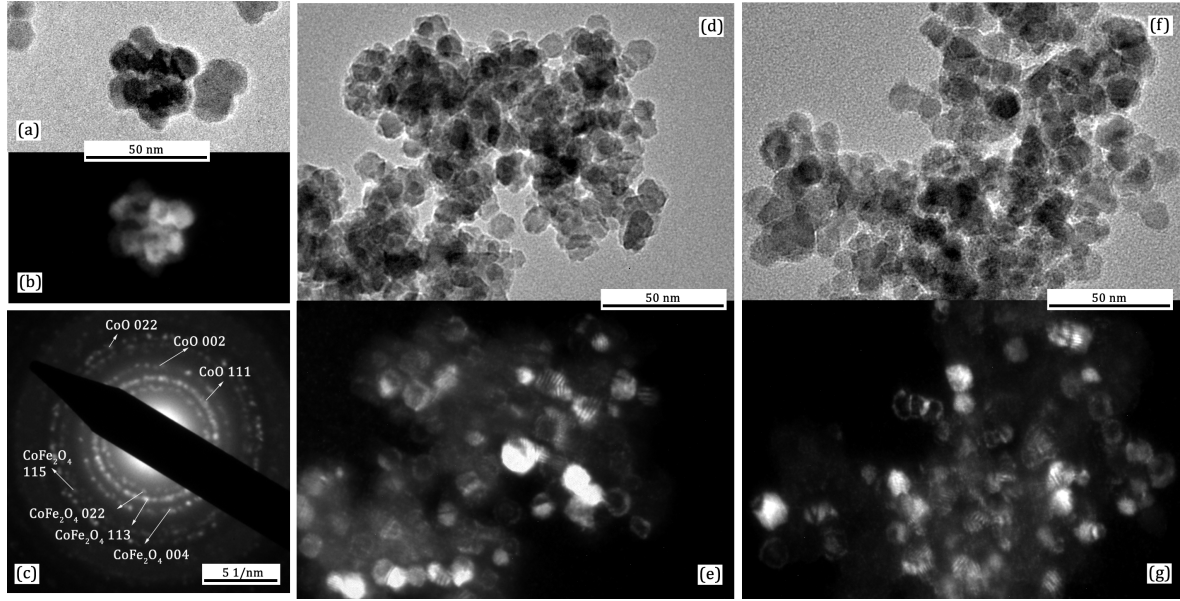
El tamaño y la morfología se estudiaron mediante TEM. Los histogramas de tamaños obtenidos a partir del análisis de imágenes de campo claro y alta resolución se muestran en la figura 6.11. Las imágenes de campo oscuro, a su vez, confirman la morfología *core/shell* y un espesor del recubrimiento de ferrita de  $\sim 3 - 4$  nm (véase figura 6.12). La morfología *core/shell* se observa también en imágenes de alta resolución de



**Figura 6.11:** (a-e) Imágenes TEM de campo claro y (d-k) alta resolución de nanopartículas *core/shell*  $\text{CoO}/\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Se muestran en cada caso los histogramas de distribución de tamaños ajustados por una función lognormal.

las que vale la pena destacar la condición policristalina del recubrimiento de ferrita, formado por múltiples granos en contacto, análogo a lo reportado anteriormente en la literatura [44, 95, 96] y en otros sistemas de la presente tesis. La masa orgánica residual de la síntesis se estimó mediante un análisis termogravimétrico y resultó entre 9 y 14 % de la masa total (valores utilizados para corregir las mediciones magnéticas), lo que sugiere que una fracción del recubrimiento se preserva luego del tratamiento térmico.

Una vez determinados tamaño y morfología de las nanopartículas, se analizaron los ciclos de histéresis ZFC y FC (enfriando las muestras desde 310 K con un campo de 10 kOe) que se reportan en la figura 6.13. Un primer aspecto a tener en cuenta es la  $M_S$ , la cual no presenta un cambio drástico al variar el contenido de Zn en la ferrita. A pesar de que el  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  *bulk* es un material AFM con una  $T_N = 10$  K debido a que en condiciones ideales el  $\text{Zn}^{2+}$  ocupa el sitio A de la espinela y el  $\text{Fe}^{3+}$  el sitio B, en nanopartículas existen múltiples reportes donde se observa una magnetización apreciable con valores de  $M_S$  entre 12 y 88 emu/g [216, 237]. El grado de inversión, la presencia de vacancias de oxígeno y efectos de superficie fueron identificados como responsables del momento magnético de la ferrita de Zn nanoestructurada [215, 237], y podrían explicar la elevada  $M_S$  observada en la muestra *CoO/ZCFO-1R*. Dada la morfología de la ferrita en las partículas estudiadas, se espera que los efectos mencionados sean relevantes, lo que está apoyado a su vez por las variaciones del parámetro



**Figura 6.12:** (a,d,f) Imágenes TEM de campo claro, (b,e,g) imágenes TEM de campo oscuro asociadas y (c) patrón de difracción de electrones de nanopartículas *core/shell*  $\text{CoO}/\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . El panel izquierdo corresponde a la muestra  $\text{CoO}/\text{ZCFO-0R}$ , el central a  $\text{CoO}/\text{ZCFO-0.5R}$  y el derecho a  $\text{CoO}/\text{ZCFO-1R}$ .

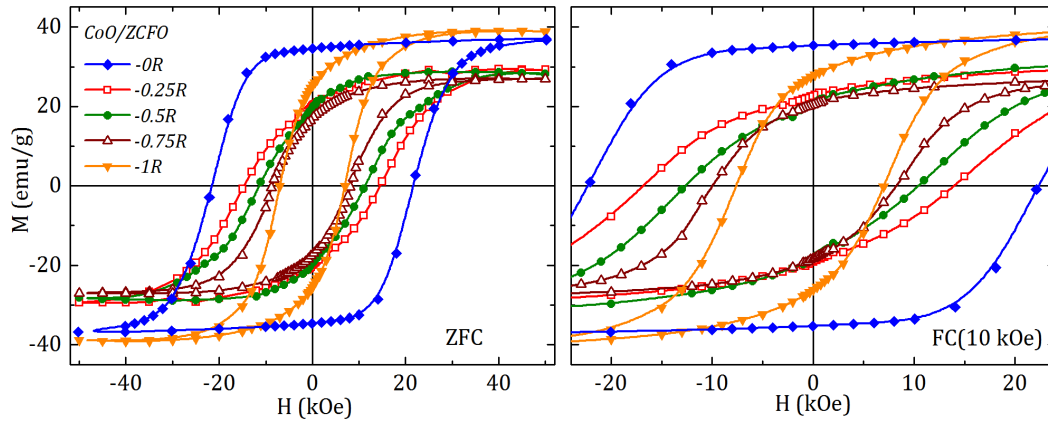
de red definidas por los experimentos de DRX, con respecto a los valores *bulk*.

**Tabla 6.4:** Resumen de la caracterización magnética de nanopartículas  $\text{CoO}/\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ : valor nominal del contenido de Zn  $x_{\text{NOM}}$ , campo coercitivo ZFC ( $H_C^{\text{ZFC}}$ ), campo coercitivo FC ( $H_C^{\text{FC}}$ ), campo de *exchange-bias* ( $H_{\text{EB}}$ ) y posición del máximo de la magnetización ZFC ( $T_{\text{MAX}}^{\text{ZFC}}$ ).

Muestra	$x_{\text{NOM}}$	$H_C^{\text{ZFC}}$ (kOe)	$H_C^{\text{FC}}$ (kOe)	$H_{\text{EB}}$ (kOe)	$T_{\text{MAX}}^{\text{ZFC}}$ (K)
$\text{CoO}/\text{ZCFO-0R}$	0	21.5	22.3	0.1	>300
$\text{CoO}/\text{ZCFO-0.25R}$	0.25	14.6	15.4	1.4	183
$\text{CoO}/\text{ZCFO-0.5R}$	0.5	11.3	11.5	1.1	184
$\text{CoO}/\text{ZCFO-0.75R}$	0.75	8.5	8.8	0.8	205
$\text{CoO}/\text{ZCFO-1R}$	1	7.1	7.5	0.3	181

La coercitividad ( $H_C$ ) y el campo de *exchange-bias* ( $H_{\text{EB}}$ ) se resumen en la tabla 6.4. Mientras que  $H_C$  disminuye monótonamente al incrementar la fracción atómica de Zn,  $H_{\text{EB}}$  es máximo para  $x = 0.25$ . Cuando el Zn se introduce en la ferrita, es de esperar una reducción de la anisotropía magnética de la misma. De hecho, el valor de  $H_C$  (a 10 K) reportado en la literatura se reduce de 7-15 kOe hasta 0.06-0.1 kOe para nanopartículas entre 5-12 nm de ferrita de Co y Zn respectivamente [216, 237, 238]. En el caso de partículas de  $\text{CoO}/\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  el  $H_C$  observado es mayor que los valores reportados para nanopartículas monofásicas de ferritas con la misma composición. Tal incremento se explica por el acoplamiento en la interfaz AFM/FiM que provee, como se discutió en el capítulo 5, una fuente adicional de anisotropía. De hecho, el valor de  $H_C$  de la muestra  $\text{CoO}/\text{ZCFO-0R}$  es al menos 25 % mayor que el máximo valor reportado

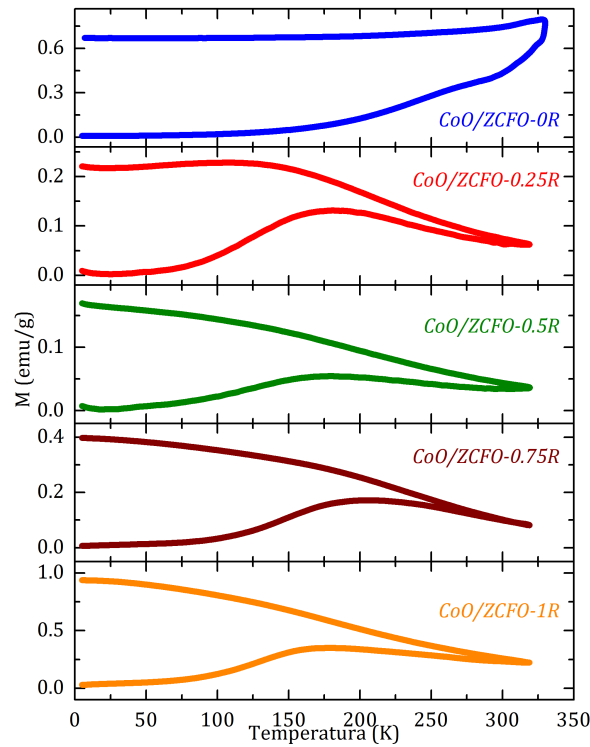




**Figura 6.13:** Curvas de histéresis ZFC y detalle de las curvas FC a 5 K de nanopartículas *core/shell*  $\text{CoO}/\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

para el  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [165, 166, 181].

Aunque la anisotropía efectiva es mayor por el acople con el AFM, al aumentar  $x$  disminuye la anisotropía magnetocristalina del FiM. Tal reducción se refleja también en la estabilidad del momento magnético, como se interpreta de la variación de la magnetización con la temperatura mostrados en la figura 6.14, según el protocolo ZFC-FC. El máximo de curva ZFC es mayor que temperatura ambiente para  $x = 0$  y se reduce significativamente para  $x > 0$ , ubicándose entre 205 K ( $\text{CoO}/\text{ZCFO}-0.75$ ) y 181 K ( $\text{CoO}/\text{ZCFO}-1$ ).

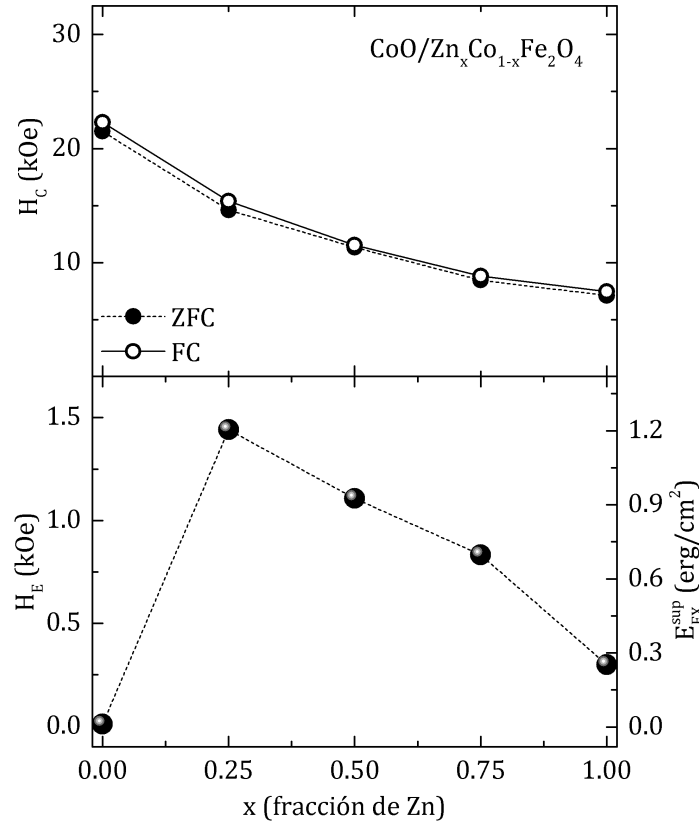


**Figura 6.14:** Dependencia de la magnetización con la temperatura para nanopartículas *core/shell*  $\text{CoO}/\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .



Como se introdujo en la sección 2.2, distintos regímenes pueden ser identificados en nanoestructuras AFM/FiM acopladas, de acuerdo a la competencia entre energía de anisotropía del AFM ( $K_{AFM}V_{AFM}$ ) y energía de acoplamiento en la interfaz ( $E_{EX}$ ), donde  $K_{AFM}$  es la constante de anisotropía del AFM y  $V_{AFM}$  es el volumen del AFM. Suponiendo que el espesor del FiM es menor que su longitud de intercambio, entonces cabe esperar un acople rígido siempre que  $E_{EX} > K_{AFM}V_{AFM}$ . En este caso se registraría idealmente un incremento de la anisotropía efectiva (particularmente importante en el caso en que  $K_{AFM} > K_{FiM}$ ) pero un  $H_{EB}$  nulo. En cambio, se requiere que  $E_{EX} < K_{AFM}V_{AFM}$  para observar un  $H_{EB}$  apreciable.

En el capítulo 5 se demostró que el sistema  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  presenta un marcado aumento de la anisotropía efectiva pero un  $H_{EB}$  prácticamente despreciable. Tal endurecimiento de las propiedades magnéticas se explicó al considerar un acople rígido promovido por una elevada interacción de intercambio en la interfaz que predomina frente a posibles efectos de superficie debidos a la morfología de las nanopartículas. El sistema  $\text{CoO}/\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , en cambio, presenta ambos  $H_{EB}$  y aumento de  $H_C$ , y sus propiedades son sensibles al contenido de Zn en la ferrita (figura 6.15), que estaría jugando entonces un papel fundamental.



**Figura 6.15:** Dependencia del campo coercitivo ( $H_C$ ) y el *exchange-bias* ( $H_{EB}$ ) en función de la concentración de Zn ( $x$ ) para nanopartículas *core/shell*  $\text{CoO}/\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Aunque un análisis cuantitativo del *exchange-bias* es difícil y ha dado lugar a múltiples teorías (algunas de las cuales se comentaron en la sección 2.2), la energía de aco-

plamiento en la interfaz ( $E_{EX}$ ) y la energía de acoplamiento en la interfaz por unidad de superficie ( $E_{EX}^{sup}$ ) pueden estimarse modificando ligeramente las ecuaciones 2.19 y 2.20 al considerar que  $E_{EX} = H_{EB}V_{FiM}M_S = E_{EX}^{sup}A_{INT}$ , donde  $V_{FiM}$  es el volumen del recubrimiento,  $A_{INT}$  es el área de la interfaz [87] y  $M_S$  representa la magnetización de saturación media de la ferrita mixta. Dado que la morfología y tamaños son similares en todas las muestras, se consideró un tamaño total de partícula de 10.5 nm y un núcleo de 3 nm. Luego, asumiendo un valor medio para la saturación de  $M_S \sim 400$  emu/cm<sup>3</sup>,  $E_{EX}^{sup}$  puede estimarse a partir de los  $H_{EB}$  medidos, tal como se indica en el eje derecho de la figura 6.15. Los valores de  $E_{EX}^{sup}$  se encuentran dentro de los valores típicos esperados para heteroestructuras basadas en CoO, cuyos valores van desde 0.1 hasta 3.5 erg/cm<sup>2</sup> [79].

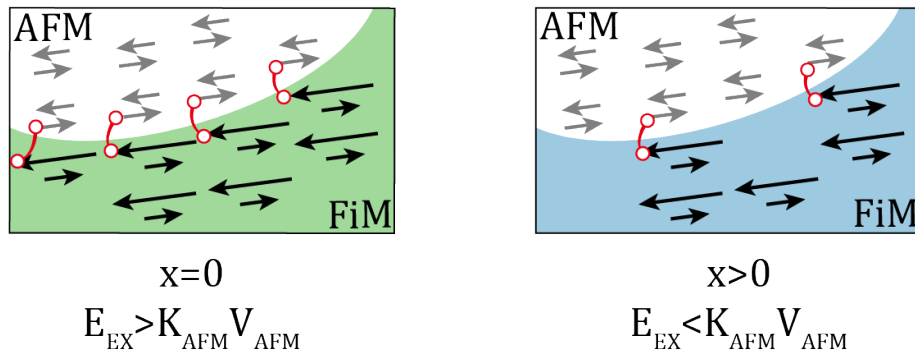
Siguiendo el análisis anterior, la energía de acoplamiento interfacial debería compararse con la energía de anisotropía del AFM. Teniendo en cuenta que  $K_{CoO} \geq 3 \cdot 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> [44, 56] luego  $K_{AFM}V_{AFM} \geq 4.2 \cdot 10^{-13}$  erg, apenas por arriba de la estimación obtenida para  $E_{EX}$ , que toma valores entre  $0.7 \cdot 10^{-13}$  y  $3.4 \cdot 10^{-13}$  erg. Los resultados indican entonces que la introducción de iones de  $Zn^{2+}$ , no magnéticos, en la ferrita podría afectar la competencia entre  $K_{AFM}V_{AFM}$  y  $E_{EX}$ , de lo cual se desprende un resultado importante: la concentración de Zn en el recubrimiento permite ajustar la intensidad del acoplamiento en la interfaz y, en consecuencia maximizar el  $H_{EB}$  o controlar el  $H_C$ .

El análisis puede profundizarse al explorar el origen local del *exchange-bias*. En este sentido, una de las grandes dificultades de las investigaciones relacionadas al tema fue explicar los reducidos valores de  $H_{EB}$  con respecto a los valores precedidos por las teorías. Una de las respuestas más aceptadas al respecto tiene que ver con la existencia de distintos tipos de espines en la interfaz del AFM. Espines no compensados anclados en la interfaz parecen ser los responsables del  $H_{EB}$ , mientras que espines rígidamente acoplados al FM(FiM) contribuirían al aumento del  $H_C$ . En [239] Ohldag *et al.* utilizaron dicroísmo circular en bicapas FM/AFM de Co/NiO, Co/IrMn y CoFe/PtMn para medir la fracción de espines no compensados anclados al AFM y relacionarla de manera cuantitativa con el  $H_{EB}$  macroscópico medido por técnicas de magnetometría. La correlación entre ambas mediciones llevó a sugerir una modificación en el modelo de Meiklejohn y Bean donde la energía de interacción en la interfaz se reemplaza por un término efectivo ( $J^{ef}$ ) que tiene en cuenta solamente la fracción de espines anclados no compensados. Siguiendo el análisis propuesto resulta:

$$E_{EX}^{sup} = J^{ef} \frac{S_{AFM}S_{FiM}}{a_{AFM}^2} \quad (6.3)$$

donde  $a_{AFM}$  es el parámetro de red del AFM,  $S_{AFM}$  y  $S_{FiM}$  los valores de los momentos magnéticos atómicos del AFM y del FiM. A su vez,  $J^{ef} = nJ$  donde  $n$  es la fracción

de espines no compensados anclados y  $J$  el valor de la constante de intercambio del material. Si se considera el valor esperado para  $J_{Co-Co}$  [18] ( $21.2k_B$  erg),  $S_{AFM} = S_{Co^{2+}} = 3/2$ ,  $S_{FiM} \sim S_{Fe^{3+}} = 5/2$  y  $a_{CoO} = 0.426$  nm, entonces resulta que  $n$  varía desde 0.20 para  $x = 0.25$  hasta 0.04 para  $x = 1$ , valores razonables de acuerdo a las estimaciones reportadas en [239]. La variación de  $n$  podría explicarse entonces por la disminución del número de momentos magnéticos atómicos de la ferrita disponibles en la interfaz para contribuir al *exchange-bias*. Tal hipótesis está respaldada también por la variación aproximadamente lineal de  $H_{EB}$  (y en consecuencia del propio  $n$ ) al modificarse la concentración de iones no-magnéticos en la ferrita en el rango  $x = 0.25 - 1$ . Esta situación se ilustra esquemáticamente en la figura 6.16.



**Figura 6.16:** Diagrama esquemático del acoplamiento de los momentos magnéticos atómicos en la interfaz al aumentar la concentración de Zn ( $x$ ) en nanopartículas *core/shell*  $CoO/Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ .

## 6.4. Conclusiones

En el capítulo 5 se demostró que el sistema  $CoO/CoFe_2O_4$  presenta una gran anisotropía magnética efectiva producto de la interacción de intercambio en la interfaz AFM/FiM. Aquí se diseñaron dos sistemas para evaluar las posibilidades de sintonizar el *exchange-bias* y el campo coercitivo de sistemas  $CoO$ /ferrita al ajustar la composición de la ferrita.

Al estudiar la variación sistemática del contenido de Zn en nanopartículas de  $CoO/Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ , se mostró una estrategia novedosa para controlar  $H_{EB}$  y  $H_C$ . De los resultados se desprende que la introducción de iones no magnéticos en la ferrita no solo reduce la anisotropía magnética propia del recubrimiento sino que además promueve una disminución del acoplamiento en la interfaz. La competencia entre energía de interacción en la interfaz y energía de anisotropía del AFM lleva a una variación no monótona de  $H_{EB}$ , que resulta máximo para concentraciones intermedias de Zn.

Por otra parte, la introducción de Ni en la ferrita promueve efectos de superficie que se manifiestan en la comparación de la respuesta magnética estática y dinámica de

nanopartículas  $\text{CoO}/\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  tratadas térmicamente y sin tratar. En dicho sistema se observó una respuesta SPM a temperatura ambiente, y un momento magnético 50 % mayor en la muestra recocida, evidenciando la importante fracción de momentos magnéticos desordenados en el recubrimiento de ferrita antes del tratamiento térmico. Un análisis de magnetometría DC y AC de la muestra sin tratar revela que al bloquear progresivamente el momento magnético y aumentar el nivel de correlación, el sistema atraviesa un proceso de tipo *superspin-glass* a muy baja temperatura, descrito mediante una transición de tipo *critical slowing down*. El proceso de bloqueo del momento magnético se puede describir satisfactoriamente según la expresión fenomenológica de Vogel-Fulcher para la activación térmica de momentos interactuantes a través de la barrera de energía. El acoplamiento en la interfaz AFM/FiM es responsable del aumento del coercitivo y del *exchange-bias* en nanopartículas recocidas. Cabe destacar que la caracterización estructural revela que partículas sin tratar y recocidas presentan un tamaño y morfología similares. A pesar de ello, el comportamiento magnético de las primeras se asemeja al de nanopartículas huecas donde el desorden magnético superficial gobierna las propiedades, mientras que en las últimas está gobernado por el acoplamiento en la interfaz AFM/FiM.

## Capítulo 7

# Estudio de la interfaz ferrita/ferrita en películas delgadas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ y su influencia sobre las propiedades magnéticas

### 7.1. Introducción

Los capítulos 5 y 6 se dedicaron al estudio del control y de las propiedades magnéticas de distintos materiales basados en nanopartículas multicomponentes. Se demostró que tanto el endurecimiento magnético como la presencia de *exchange-bias* son fenómenos estrechamente relacionados a la interfaz AFM/FiM. Dado el potencial tecnológico de tales materiales, se sugirió que estudios sistemáticos, tanto experimentales como teóricos, son necesarios para diseñar nuevos sistemas y proyectar sus propiedades y aplicaciones en distintas áreas como imanes permanentes [27, 240], almacenamiento magnético de datos [240] o nanomedicina [42, 43].

En nanopartículas bimagnéticas se manifiestan distintos mecanismos de reversión de la magnetización. En muchos materiales se puede considerar que la magnetización de las dos fases se revierte coherentemente en un sistema rígidamente acoplado, en otros se observa *exchange bias* o un comportamiento de tipo *exchange-spring* (véase sección 2.2). Algunos sistemas de nanopartículas bimagnéticas reportados en la literatura, debido a sus condiciones de fabricación, podrían tratarse como dos fases desacopladas [101] y su respuesta es difícil diferenciarla de la resultante de la rotación mecánica de las partículas (como ocurriría en un ferrofluido). Este conjunto de fenómenos dificulta la interpretación del comportamiento magnético de sistemas multicomponentes y oscurece la capacidad de los investigadores de diseñar nuevos sistemas.

Las mayores posibilidades de controlar sistemáticamente las dimensiones, la compo-

sición y, en especial, la interfaz entre las fases, hacen de las películas delgadas materiales sumamente adecuados para el estudio de fenómenos físicos en los que la interfaz juega un rol preponderante. A su vez, películas delgadas formadas por bicapas de dos óxidos magnéticos (uno duro y otro blando) resultan prometedoras desde el punto de vista del control de la magnetización de multicapas, junturas túnel magnéticas o, en general, para el desarrollo de la espintrónica basada en óxidos [241, 242]. En este tipo de bicapas, el tamaño de la fase blanda determina el proceso de reversión de la magnetización y, en consecuencia, sus aplicaciones tecnológicas. Se sabe que las bicapas magnéticas presentan un espesor crítico para la fase blanda, debajo del cual se registra un acoplamiento rígido y la reversión simultánea de la magnetización de los dos materiales. En cambio, espesores mayores (aunque siempre del orden de los nanómetros) permiten una rotación reversible de la magnetización de la fase blanda en un proceso tipo *exchange-spring*. A pesar de la importancia tecnológica del tema, la mayor parte de los estudios realizados hasta el momento se enfocaron fundamentalmente en el diseño y estudio de bicapas formadas por materiales metálicos [99, 243] y solo unos pocos trabajos fueron dedicados a bicapas formadas por dos ferritas blanda/dura [244–246].

El objetivo de este capítulo es responder algunos interrogantes acerca de cómo la interfaz ferrita/ferrita influye en las propiedades magnéticas del sistema y cómo tales propiedades dependen de las dimensiones relativas de las fases. Para ello se fabricaron heteroestructuras epitaxiales de alta calidad formadas por una ferrita blanda depositada sobre una ferrita dura, cuyos espesores fueron controlados con una precisión inferior al nanómetro. Se estudió la relajación estructural y el proceso de reversión de la magnetización en función del espesor de la fase blanda. Se eligió el  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) como fase dura debido a su estabilidad química y su elevada anisotropía magnetocristalina [60, 247] y como fase blanda el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que presenta la ventaja de ser compatible química y estructuralmente con el CFO bajo condiciones típicas de depósito por láser pulsado (PLD). Las bicapas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pueden servir entonces como modelo para estudiar las propiedades magnéticas de nanopartículas *core/shell* de tipo dura/blanda ya que, hasta el momento, el control del tamaño relativo de las fases en nanopartículas multicomponentes es mucho más complicado.

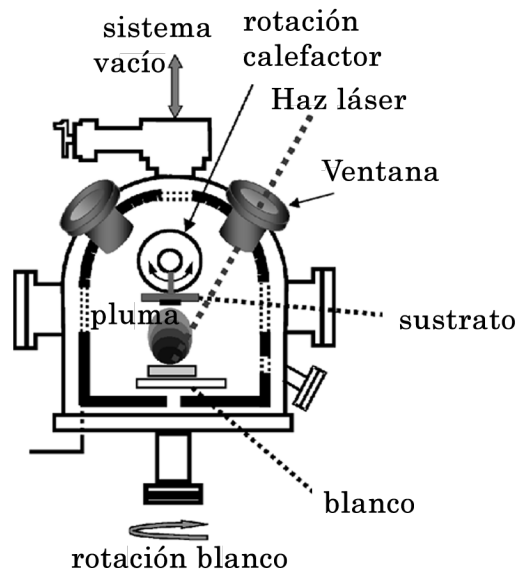
Todas las tareas experimentales fueron realizadas en el Grupo de Química de la Materia Condensada del CIQUS, Universidad de Santiago de Compostela, España, en el marco de una colaboración y una estadía de investigación financiada por el programa argentino Bec.Ar.

## 7.2. Detalles experimentales

Se fabricó una serie de bicapas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CFO}$  mediante PLD sobre sustratos monocristalinos de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (MAO). Los sustratos de MAO ( $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ , marca

CrysTec), cuyo parámetro de red es  $a_S = 0.8083$  nm, tienen la una estructura de tipo espinela, equivalente a las de las ferritas y están orientados en la dirección cristalográfica 001. Controlando las condiciones de depósito se fabricaron cuatro muestras en las que el espesor de CFO se mantuvo constante en 25 nm y el espesor del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se fijó en 0 nm (película delgada de CFO), 5, 15 y 25 nm.

La técnica de PLD es un proceso de depósito físico de vapor que se lleva a cabo en una cámara mantenida en ultra alto vacío ( $\sim 10^{-9}$  Torr) con posibilidad de emplear también una atmósfera controlada. Consiste en enfocar un láser pulsado en un blanco, fabricado generalmente del material que se busca depositar. Si la densidad de energía de cada pulso láser es suficientemente grande, una pequeña porción del material del blanco se ablaciona, evaporándose y siendo expulsada del blanco en una pluma de material formado por especies atómicas o de muy baja masa. El material impacta en el sustrato que se mantiene a una temperatura relativamente elevada para favorecer la cristalización del material y, a su vez, sustrato y blanco rotan mecánicamente con el objetivo de homogeneizar el proceso. Un esquema del equipo utilizado puede verse en la figura 7.1. La técnica es especialmente útil para el depósito de óxidos y resulta adecuada para la fabricación de películas delgadas y multicapas epitaxiales, donde el material depositado crece de manera coherente, siguiendo la estructura cristalina del sustrato. Además, si los parámetros de depósito se seleccionan adecuadamente es posible mantener la estequiometría deseada, aún en óxidos complejos [248].



**Figura 7.1:** Esquema de la técnica de depósito por láser pulsado. Adaptado de [248].

En el presente trabajo se utilizó un láser de KrF con una longitud de onda de 248 nm. Se preparó un blanco de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  mediante una reacción de estado sólido de polvos de Fe y Co (con pureza de 99.9%) sinterizados a 1400 °C luego de varias etapas de

molido intermedias. Se utilizó un blanco de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fabricado también a partir de una reacción de estado sólido [249] de polvo de Fe (pureza 99.9%) que consistió en oxidar el metal en aire a 775 °C y sinterizarlo a 1425 °C en una atmósfera de CO/CO<sub>2</sub> con una relación 4:96.

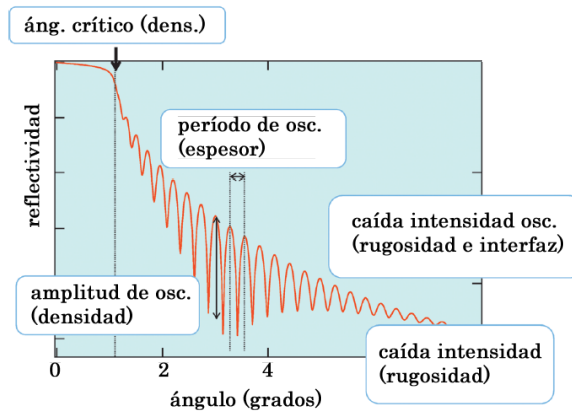
Durante el depósito de CFO, la temperatura del sustrato se mantuvo en 640 °C, la presión de oxígeno en  $10^{-3}$  Torr y la tasa de depósito en 0.7 nm/min mediante el empleo de una energía de fluencia del láser de 1.4 J/cm<sup>2</sup>. En cambio, en el depósito de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se fijó la temperatura del sustrato en 500 °C, la presión de oxígeno se mantuvo en  $10^{-7}$  Torr y la tasa de depósito se fijó en 2.0 nm/min gracias al uso de un láser con una fluencia de 3.0 J/cm<sup>2</sup>. Las condiciones de depósito fueron elegidas buscando el mayor grado posible de epitaxialidad en el CFO y evaluando la presencia de la transición de Verwey en el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (indicativa de una estequiometría precisa), que fueron controladas en películas fabricadas bajo distintas condiciones previo a la obtención de la bicapas de este estudio.

La caracterización estructural se realizó mediante experimentos de RX en un difractómetro Panalytical X'Pert Pro con radiación Cu-K $\alpha$ . Se realizaron experimentos de reflectometría de rayos X (XRR), difracción de rayos X (DRX) y mapeos de espacio recíproco (RSM).

Las mediciones de XRR consisten en hacer incidir RX de manera rasante sobre la película con el objetivo de inferir parámetros estructurales como el espesor de cada capa, la densidad o la rugosidad. Se colecta la intensidad de RX dispersados por el material en una geometría Bragg-Brentano simétrica  $\theta/\theta$ , variando  $2\theta$  desde 0 hasta 3°. Cuando los RX inciden sobre una superficie idealmente plana con un ángulo por debajo de cierto ángulo crítico (llamado ángulo crítico de reflexión), la reflexión es total y la radiación no penetra en el material [250]. Para ángulos mayores, la intensidad colectada cae y se observa una interferencia (oscilaciones de Kiessing) que está relacionada a la interacción entre los RX dispersados por la superficie de la película y los dispersados por la interfaz sustrato/película por lo que el período de tales oscilaciones depende del espesor de la película. A su vez, la amplitud de la interferencia observada depende de la densidad y se registra cierta interferencia destructiva por la rugosidad superficial que, de ser mayor, provoca una caída de intensidad más pronunciada al aumentar el ángulo de colección. Definiendo un material con sus diferentes capas, sus densidades y espesores se puede simular un reflectograma (como el que se muestra en la figura 7.2) y ajustarlo al registrado por el equipo mediante cuadrados mínimos [251].

En los experimentos de DRX se utilizó también una geometría Bragg-Brentano con una configuración  $\theta/\theta$ . Se obtuvieron dos tipos de difractogramas: en el rango 25-110° y un detalle entre 40 y 48°, donde se esperan las reflexiones asociadas a la familia de planos (004) del MAO y a la/s ferrita/s depositada/s sobre éste. El principio físico no difiere significativamente del presentado en la sección 4.1, con la particularidad de que





**Figura 7.2:** Esquema de la técnica de reflectometría de R-X y dependencia con los principales parámetros de la película. Adaptado de [250].

sólo se observarán ciertas reflexiones según la condición de epitaxialidad del *film*.

Por último, los RSM constituyen una valiosa herramienta para determinar las tensiones inducidas en la película al crecer sobre un material cuyos parámetros estructurales son distintos, y poder así estudiar la relajación de su estructura. Consisten en medir un gran número de difractogramas de tipo  $\omega - 2\theta$  para distintos valores de  $\omega$  (ángulo entre el haz incidente y el plano del *film*), alrededor de la condición de Bragg asociada a una reflexión asimétrica. Esto último es condición necesaria para poder obtener información de las tensiones tanto en el plano como fuera del plano. En el caso de las películas delgadas aquí estudiadas se obtuvieron distintos difractogramas variando  $2\theta$  entre  $73^\circ$  y  $80^\circ$  para múltiples valores de  $\omega$  entre  $10.5^\circ$  y  $15.5^\circ$ , en los alrededores de la reflexión (226) de la espinela. Con los difractogramas adquiridos se construyó un mapa del espacio recíproco y, dado que tanto sustrato como film tienen la misma estructura, el RSM, para mayor claridad, se expresó en unidades del parámetro de red [251].

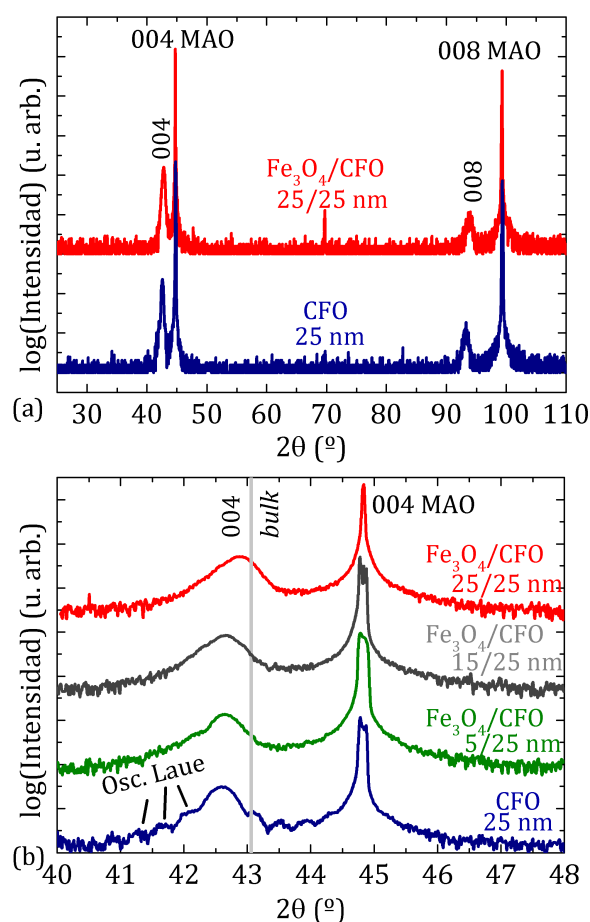
Las propiedades magnéticas se evaluaron utilizando un magnetómetro SQUID, cuyo principio de funcionamiento se describe en la sección 4.2. Se utilizó un equipo MPMS Quantum Design que permite aplicar campos hasta 50 kOe. Las curvas en función del campo y temperatura (con un campo de 500 Oe) se obtuvieron en el modo RSO que permite una mayor sensibilidad. En todas las mediciones se substrajo la contribución diamagnética del sustrato cuya susceptibilidad resultó  $\sim 10^{-8}$  emu/Oe.

### 7.3. Fabricación de bicapas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ y análisis de la relajación estructural

El estudio de la dependencia de las propiedades magnéticas con el espesor depende de la fabricación de películas delgadas de buena calidad. Numerosos trabajos experimentales se enfocaron en el depósito de ferritas por PLD [252–254] obteniendo

resultados disímiles, donde las propiedades magnéticas dependen fuertemente de las condiciones de fabricación utilizadas. Aquí se encontró que distintas variables (presión de oxígeno superior a  $10^{-3}$  Torr y falta de control de la fluencia del láser), traen aparejada la obtención de películas con un menor grado de epitaxia, probablemente a causa de la ocurrencia de distintos modos de crecimiento del *film* [255]. A su vez, una película de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de alta calidad requiere una presión de base muy baja para evitar la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  y un delicado control de la tasa de depósito que favorezca una correcta estequiometría. Es sabido que la transición de Verwey ( $T_V$ ) resulta muy sensible a variaciones en la estequiometría del material [256] por lo que la observación de una elevada  $T_V$ , que se discutirá en la siguiente sección, es un indicador de la buena calidad de la película de magnetita.

Difractogramas  $\theta - 2\theta$  se muestran en la figura 7.3. Los experimentos, realizados en el rango  $25-110^\circ$ , confirman que se logró depositar las fases orientadas a lo largo del eje  $c$  ya que solo se observan los picos asociados a reflexiones  $(00\ell)$  del sustrato, CFO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Difractogramas detallados alrededor de la reflexión  $(004)$  se muestran en la

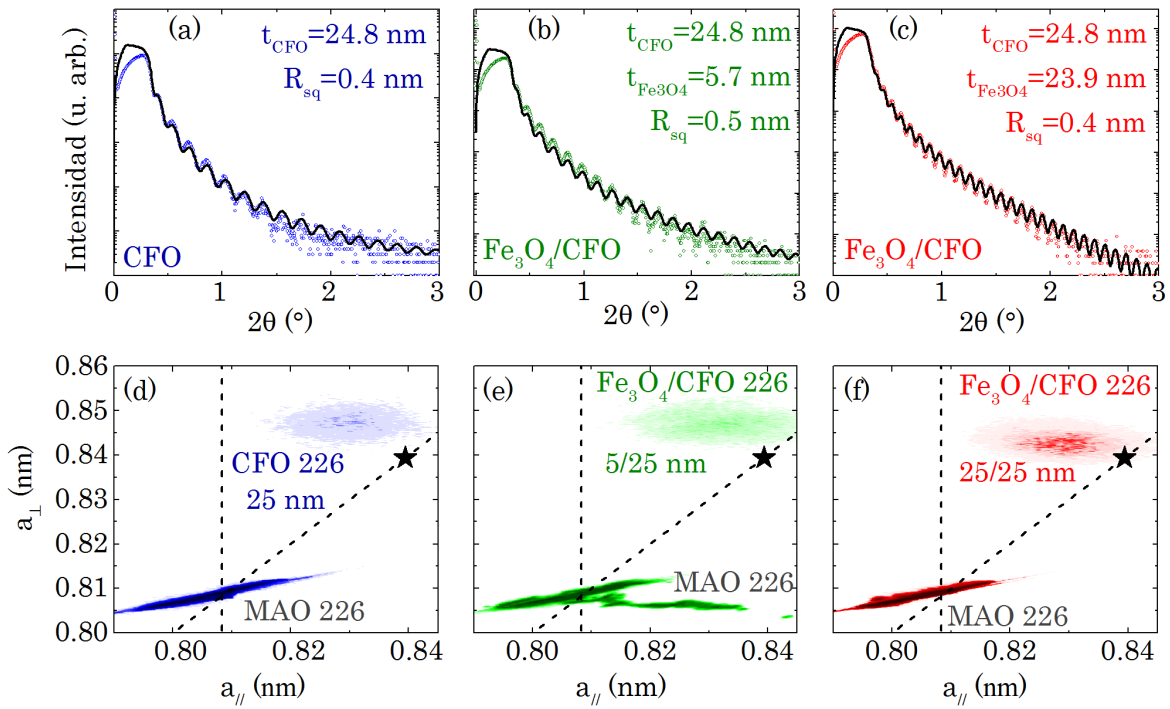


**Figura 7.3:** Difractogramas de RX de películas delgadas de CFO y bicapas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CFO}$  de distintos espesores para dos rangos diferentes de  $2\theta$ . En (b) se indican las oscilaciones de Laue observadas para la película de CFO.

figura 7.3b. Cabe destacar que las oscilaciones de Laue que se distinguen para CFO

son indicativas de un alto grado de epitaxia en la estructura. La coherencia de largo alcance se puede evaluar según  $l_C = 2\pi/\Delta q$  [251], donde  $q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$  es el vector de *scattering*, resultando  $l_C \sim 23.7$  nm, valor muy cercano al espesor total del film que refleja la coherencia estructural de la película. En el caso de las bicapas se observa una única reflexión (004) para la ferrita, probablemente debido a las similitudes entre los parámetros de red:  $a_{\text{CFO}} = 0.8392$  nm y  $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.8396$  nm.

El espesor de cada *film* se controló ajustando los reflectogramas mostrados en la figura 7.4, de los que se obtuvo un espesor de 24.8 nm para la película de CFO y entre 5.7 y 24.8 nm para el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , y una rugosidad superficial cuadrática del orden de 0.4-0.5 nm en todos los casos. En la figura 7.4 se muestran los RSM obtenidos alrededor de la reflexión (226) de la espinela. Para una interpretación más directa se expresaron en unidades de parámetro de red (nm) y se estimaron el parámetro de red perpendicular al plano ( $a_\perp$ ) y el paralelo al plano ( $a_\parallel$ ). La similitud entre los parámetros

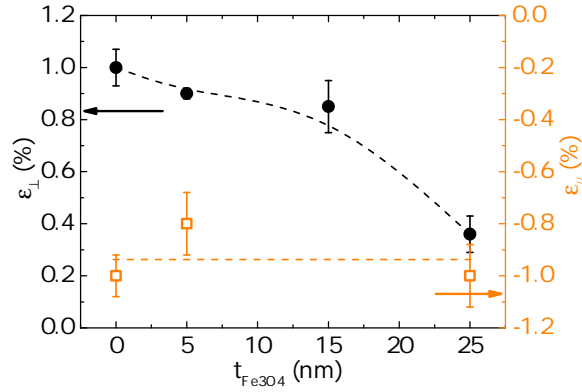


**Figura 7.4:** (a-c) Reflectogramas de RX y (d-f) mapeos de espacio recíproco alrededor de la reflexión 226 de la espinela de películas delgadas de CFO y bicapas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CFO}$  de distintos espesores. La línea sólida en (a-c) indica la intensidad ajustada con los parámetros expresados en cada gráfico. Las líneas punteadas en (d-f) indican las rectas de  $R=0$  y  $R=1$  y la estrella la posición esperada para las ferritas *bulk* dado su parámetro de red.

de red de CFO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hacen imposible distinguirlos en los RSM. De todas formas, es posible estimar las tensiones medias en la estructura: la tensión perpendicular al plano,  $\epsilon_\perp = (a_\perp - a_L)/a_L$ , la tensión en el plano,  $\epsilon_\parallel = (a_\parallel - a_L)/a_L$  y el parámetro de relajación,  $R = (a_\parallel - a_S)/(a_L - a_S)$ , se calcularon a partir de los valores experimentales, considerando  $a_S$  y  $a_L$  los parámetros de red de sustrato y film relajado respectivamente

(para las bicapas se consideró un valor intermedio de  $a_L=0.8394$  nm).

El análisis estructural (véase figura 7.5) demuestra que los *films* están comprimidos en el plano y elongados en la dirección perpendicular, aunque parcialmente relajados con respecto al sustrato. El parámetro de relajación resultó  $R \sim 73\%$  para la película de CFO, valor que está de acuerdo con estudios previos sobre  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MAO}$  donde se estimó un espesor crítico de relajación de 5 nm [257]. Dadas las similitudes estructurales entre  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y CFO, se espera un proceso de relajación similar en ambas ferritas. El coeficiente de Poisson ( $\nu$ ), calculado a partir de la relación entre  $\epsilon_{\perp}$  y  $\epsilon_{\parallel}$  según  $\epsilon_{\perp} = \epsilon_{\parallel}(-2\nu)/(1-\nu)$  [258] resulta  $\nu \sim 0.31(2)$  en todos los casos, salvo para la bicapa con un espesor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de 25 nm, para la cual  $\nu \sim 0.15$ . Tales valores son similares a los valores reportados para CFO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 0.2 y 0.13 respectivamente, crecidos sobre MAO [259–261]. Pequeñas variaciones pueden ser consecuencia de inhomogeneidades en las tensiones de la película parcialmente relajada que dificultan la comparación con los valores *bulk* de  $\nu$ .



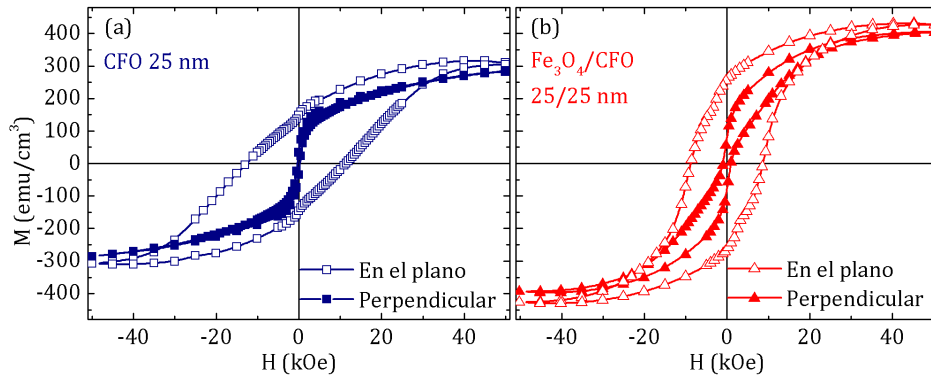
**Figura 7.5:** Variación de las tensiones en el plano ( $\epsilon_{\parallel}$ ) y perpendicular ( $\epsilon_{\perp}$ ) con respecto al espesor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en bicapas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CFO}$  estimadas a partir de RSM y DRX.

## 7.4. Influencia de la interfaz sobre las propiedades magnéticas

Cabe esperar que las tensiones inducidas en el material gobiernen la anisotropía magnética efectiva debido al elevado coeficiente de magnetostricción del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Fritsch *et al.* calcularon los efectos de una tensión epitaxial sobre la anisotropía magnética del CFO y concluyeron que una tensión de compresión en el plano favorece la orientación en el plano de la magnetización [259]. La energía de anisotropía magnetoelástica (asociada a la anisotropía uniaxial originada por la distorsión tetragonal de la estructura) está dada por  $K_{ME} = \frac{3}{2}\lambda_{100}(c_{11} - c_{12})(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel})$  donde  $c_{11} = 2.73 \cdot 10^{12}$  erg/cm<sup>3</sup>,  $c_{12} = 1.06 \cdot 10^{12}$  erg/cm<sup>3</sup> y  $\lambda_{100} = -590 \cdot 10^{-6}$  denotan las constantes elásticas *bulk* del CFO y el coeficiente de magnetostricción, respectivamente [60, 76]. Para la película de CFO de 25 nm de espesor,  $K_{ME}$  resulta  $-2 \cdot 10^7$  erg/cm<sup>3</sup>, significativamente mayor que

la anisotropía magnetocristalina del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . El signo negativo de  $K_{ME}$  indica que se induce un eje de difícil magnetización perpendicular al plano, efecto favorecido también por la energía de anisotropía magnetostática,  $K_{MS} = -2\pi M_S^2 \sim -1 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ . La anisotropía magnetocristalina, de simetría cúbica, promueve a su vez una configuración biaxial en el plano del *film*.

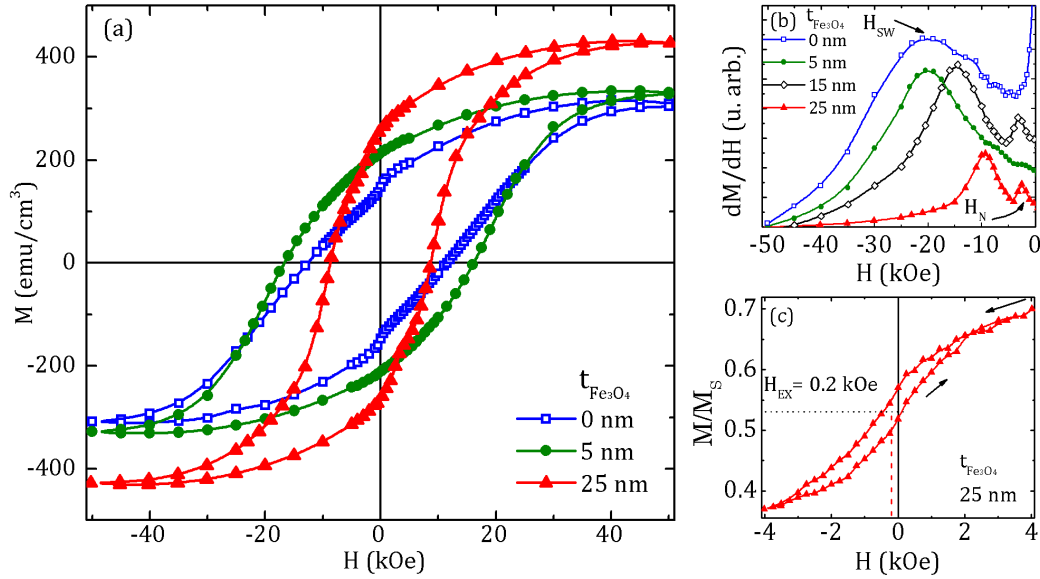
La comparación de los ciclos de histéresis en el plano y fuera del plano mostrados en la figura 7.6 confirman los cálculos anteriores. Todas las muestras presentan una mayor coercitividad y apenas mayor magnetización en el plano de la película. Por ejemplo  $H_C$  en el plano y fuera del plano resultan 13.1 y 0.2 kOe para la película de CFO y 8.7 y 0.9 kOe para la bicapa de 25/25 nm, respectivamente. Esto es consistente con un eje difícil fuera del plano (dirección  $[001]$ ), mientras que no se observaron diferencias entre las direcciones  $[100]$  y  $[010]$ . Estas características son comunes a todas las bicapas estudiadas, más allá de su espesor total. Además, el campo de saturación en la dirección perpendicular es menor al esperado dado el valor de  $K_{ME}$ , lo que indica que este último está sobreestimado.



**Figura 7.6:** Ciclos de histéresis medidos a 10 K con el campo aplicado en el plano y fuera del plano (perpendicular) de (a) películas delgadas de CFO de 25 nm y (b) bicapas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -25 nm/CFO.

Por otra parte, se observó una contracción de la magnetización a bajos campos en el ciclo de histéresis de la película de CFO medido en el plano, cuya remanencia es menor que en las bicapas. Este efecto puede notarse en la figura 7.7a ( $t_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0$ ) y ya fue reportado previamente [75, 183, 262]. Tal anomalía podría explicarse por la contribución de la anisotropía de superficie, diferente del *bulk*, debida a la pérdida de simetría en la superficie de la película. Esta hipótesis se apoya en el hecho de que el efecto deja de observarse al crecer una capa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sobre la película de CFO. Puede conjeturarse que la magnetita estabiliza la superficie del CFO al incrementar el número de coordinación efectivo de los iones magnéticos en la superficie gracias a la interacción de intercambio en la interfaz y a la coherencia cristalina entre las fases [48]. En consecuencia, la coercitividad y la remanencia se incrementan al crecer una capa delgada de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de 5 nm de espesor sobre el CFO:  $H_C$  aumenta de 13.1 a 16.5 kOe

y  $M_R/M_S$  de 0.49 a 0.64. En otras palabras, en las bicapas la interfaz está jugando un rol preponderante en el proceso de reversión de la magnetización.

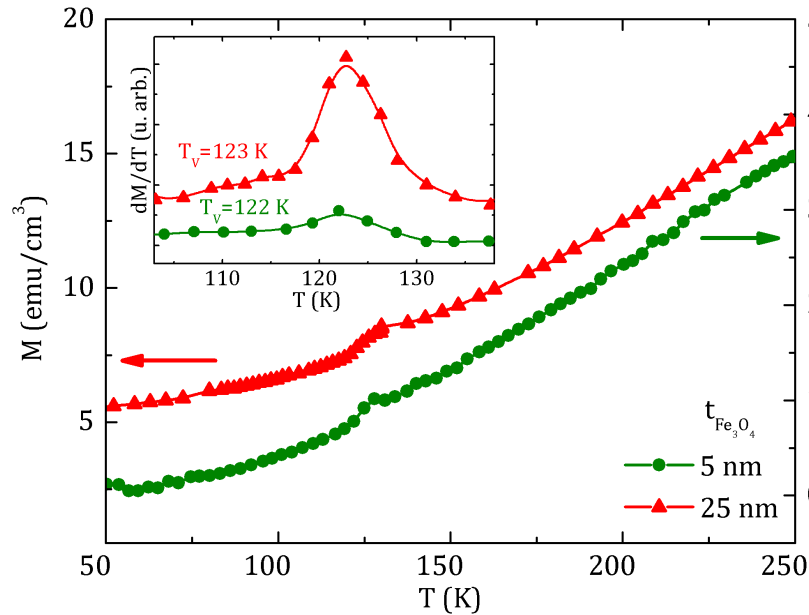


**Figura 7.7:** (a) Ciclos de histéresis y (b)  $dM/dH$  utilizada para identificar los distintos campos de reversión de bicapas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CFO}$ . (c) Ciclo de histéresis del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (ciclo menor de la bicapa) para bicapas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -25 nm/ $\text{CFO}$ -25 nm. Todos los experimentos fueron realizados a 10 K y aplicando el campo magnético en el plano de las películas.

La coherencia cristalográfica entre las fases podría tener un rol importante sobre la transición de Verwey en la magnetita, aún para una capa muy delgada de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La transición de Verwey ( $T_V$ ) es una transición de primer orden metal-aislante que debe su nombre a las investigaciones pioneras de Verwey [263]. En magnetita *bulk* se observa a 124-125 K y tiene asociadas una serie de variaciones en las propiedades físicas macroscópicas de la magnetita. La más importante de ellas es un cambio discontinuo de la resistividad en la  $T_V$ , resultando aislante por debajo de esa temperatura, aunque también se observan variaciones en el calor específico y en las propiedades magnéticas [264]. La descripción clásica de la transición se refiere a un cambio estructural basado en un reordenamiento de cargas de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , aunque no se tiene consenso sobre las características específicas de éste [264, 265]. En películas delgadas, una reducción (o incluso desaparición) de la  $T_V$  se observa usualmente al disminuir el espesor del *film* debido a variaciones en la estequiometría o al incremento en la densidad de defectos, como los *antiphase boundaries* (APB). Los APB son defectos originados por la nucleación de islas durante el crecimiento, que consisten en una falla en el apilamiento de la subred de los cationes de Fe en la magnetita [266]. Se demostró que los APB afectan las propiedades de la magnetita, incluyendo la transición de Verwey [71, 266, 267] y dependen tanto del *mismatch* con el sustrato [256] como de la diferencia de simetría con éste [257]. La no correspondencia entre la simetría y el parámetro de red del sustrato y la magnetita favorecen una mayor densidad de APB y menores tamaños de dominio,

responsables de la reducción observada en la  $T_V$  [256, 257].

En la figura 7.8 se muestra la dependencia de la magnetización con la temperatura para las bicapas. Resulta interesante notar que la  $T_V$ , determinada a partir del máximo de  $dM/dT$  se encuentra muy próxima al valor *bulk*, incluso para un espesor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de 5 nm. A diferencia de los films de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  crecidos sobre MgO, la estructura espinela de la capa de CFO desfavorece la formación de APB gracias a la correspondencia de la simetría cristalina (centros de nucleación equivalentes). Al mismo tiempo, el *mismatch* entre el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  *bulk* y el *film* de CFO, de solo -1.0 %, es marcadamente más pequeño que el correspondiente a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  crecida sobre MAO (-3.8 %) o sobre  $\text{SrTiO}_3$  (-7.5 %). Ambas condiciones favorecen el crecimiento de dominios de mayor tamaño y podrían explicar la observación de una  $T_V$  elevada incluso en películas de magnetita de 5 nm de espesor. De todas formas, más estudios (en particular, acerca de la estructura y las propiedades de transporte) son necesarios para explicar con certeza el origen de los resultados observados.



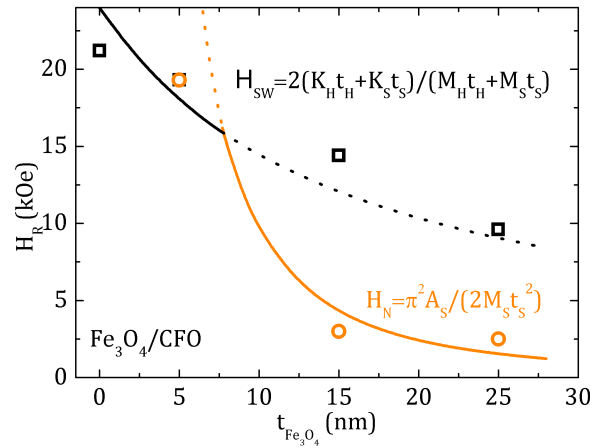
**Figura 7.8:** Dependencia de la magnetización con la temperatura para bicapas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CFO}$ -25 nm con un espesor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de 5 y 25 nm. Las curvas fueron medidas siguiendo un protocolo ZFC con un campo aplicado de 500 Oe. En el recuadro se muestra  $dM/dH$  y los valores estimados para la transición de Verwey.

Una vez probada la buena calidad de la interfaz ferrita/ferrita, se estudió el proceso de reversión de la magnetización en la bicapas. Los principales resultados están resumidos en la figura 7.7. Los ciclos de histéresis para espesores de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de 15 y 25 nm muestran dos eventos de inversión de la magnetización, como se espera para dos capas magnéticas (parcialmente) desacopladas. Del máximo de la derivada de las curvas  $M(H)$  (figura 7.7b) se obtuvieron los campos de reversión: el máximo ubicado a campos más altos se identificó como la reversión irreversible de la fase dura ( $H_{SW}$ ) y



el máximo a menores campos se asoció a la nucleación de la fase blanda ( $H_N$ ).

De acuerdo a la teoría del fenómeno *exchange-spring* para bicapas dura/blanda [99, 268], la reversión individual o conjunta (acoplada) de ambas capas está gobernada por los espesores relativos de la fase blanda ( $t_S$ ) y por la longitud de intercambio de la fase dura ( $l_{EX}$ ). Para  $t_S < l_{EX}$  se espera una reversión simultánea de ambas capas a un valor de campo dado por  $H_{SW} = 2(K_H t_H + K_S t_S)/(M_H t_H + M_S t_S)$ , donde  $M$  y  $K$  corresponden a la magnetización de saturación y la anisotropía magnética y los sufijos  $S$  y  $H$  indican las fases blanda y dura, respectivamente. Para  $t_S > l_{EX}$ , las fases blanda y dura revierten su magnetización a valores diferentes de campo aplicado y se observa un ciclo de magnetización característico de dos fases. Si además se asume  $K_H > K_S$ , entonces el campo de nucleación de la fase blanda puede describirse mediante  $H_N = \pi^2 A_S / (2M_S t_S^2)$ , donde  $A_S$  representa la constante de *stiffness* o rigidez magnética de la fase blanda. Los campos de reversión y nucleación obtenidos a partir de los datos experimentales aquí presentados y los valores calculados al considerar  $K_H \sim 4 \cdot 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>,  $A_S \sim 1 \cdot 10^{-6}$  erg/cm [18, 51] y los valores experimentales de  $M_H$  y  $M_S$  (figura 7.6) se muestran en la figura 7.9. Puede notarse que los datos experimentales se reproducen correctamente por la teoría y puede identificarse un espesor crítico  $t_C \sim 8$  nm, definido como el máximo valor de la fase blanda para el que se registra acople rígido. Tal valor está de acuerdo con la longitud de intercambio estimada para la fase dura, es decir  $l_{EX} = \sqrt{A_H / (2\pi M_H^2)} = 8.3$  nm, donde  $A_H \sim 1 \cdot 10^{-6}$  erg/cm [18].



**Figura 7.9:** Análisis de los campos de reversión en función del espesor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de acuerdo al campo de inversión de la fase dura ( $H_{SW}$ ) y al campo de nucleación de la fase blanda ( $H_N$ ).

La intensidad de la interacción de intercambio en la interfaz puede evaluarse midiendo el campo de *exchange-bias* ( $H_{EX}$ ) de la fase blanda. Con este objetivo, se aplicó a las bicapas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -25 nm/ $\text{CFO}$ -25 nm, a 10 K, un campo magnético de +50 kOe para saturar la muestra en cierta dirección y luego se revirtió el campo hasta un valor de -4 kOe. Se midió entonces el ciclo de histéresis de la fase blanda, es decir un ciclo menor de la bicapa, obteniéndose un valor de  $H_{EX} \sim 0.2$  kOe como se muestra en la



figura 7.7. Si se asume el caso sencillo en que los momentos magnéticos de ambas fases son paralelos y uniformes, entonces  $H_{EX}$  debería ser proporcional al acoplamiento de intercambio en la interfaz según  $H_{EX} = J_{EX}/(M_S t_S)$  [99, 243, 269]. Al mismo tiempo, la constante de *stiffness* en la interfaz puede inferirse de  $J_{EX} \sim A_{EX}/a_L$  resultando en un valor de  $A_{EX} \sim 1 \cdot 10^{-7}$  erg/cm. Dado que  $A$  usualmente disminuye en películas delgadas por efectos de tamaño, el valor obtenido, si bien resulta un orden de magnitud más pequeño que la constante de *stiffness* del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  *bulk*, indica una buena coherencia estructural y magnética de la interfaz.

## 7.5. Conclusiones

A lo largo del presente capítulo se realizó un estudio sistemático de películas delgadas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . El análisis de la interfaz y su influencia sobre las propiedades magnéticas requirió definir cuidadosamente el sistema a estudiar que se fabricó en condiciones controladas mediante un equipo de depósito por láser pulsado. La fabricación de las muestras requirió un trabajo previo a partir del cual se identificaron las condiciones óptimas de depósito para lograr un alto grado de epitaxia y la estequiometría deseada.

Se identificó experimentalmente un espesor crítico de  $\sim 8$  nm para el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  debajo del cual la interacción de intercambio en la interfaz promueve un acople rígido entre las fases y una reversión conjunta de la magnetización de ambas; en cambio, para mayores espesores, se observó un comportamiento de tipo *exchange-spring*, interpretado satisfactoriamente a la luz de los modelos que describen los campos de reversión. Estudios experimentales detallados [99] del *exchange-spring* serían interesantes, pero su análisis (especialmente a mayor temperatura) está limitado por el solapamiento de las distribuciones de campos de reversión  $H_N$  y  $H_{SW}$  (figura 7.7b).

Además, se demostró que el sistema, probablemente debido a la coherencia cristalográfica (en cuanto a simetría y *mismatch* de la red), estabiliza la temperatura asociada a la transición de Verwey, aún para espesores de magnetita muy delgados, lo que no fue reportado hasta el momento. El comportamiento magnético de las bicapas está gobernado por la interfaz, como se refleja en el valor de la constante de intercambio calculada y en la variación de los principales parámetros de la caracterización magnética al crecer una capa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sobre la película delgada de CFO (*e. g.* aumento del coercitivo y la magnetización remanente).

Los resultados que aquí se discuten pueden resultar útiles como modelo para el desarrollo de nuevos sistemas bimagnéticos nanoestructurados. Por ejemplo, el diseño de sistemas de nanopartículas bimagnéticas en el límite de acople rígido entre las fases que las componen podría utilizarse para optimizar la anisotropía efectiva y la magnetización del sistema. Esto, a su vez, permitiría mejorar la eficiencia de la transformación

de la energía electromagnética en calor para hipertermia de fluido magnético [42] u optimizar el producto de energía de imanes permanentes basados en dos ferritas nanoestructuradas [29, 101]. Por último, los resultados aquí discutidos pueden también ser de interés para el diseño de películas delgadas o junturas túnel con un control preciso de la anisotropía y magnetización del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cuya potencial aplicación en materiales para espintrónica enteramente basados en óxidos es prometedora [270].

## Capítulo 8

# Nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ multifuncionales

### 8.1. Antecedentes

En los últimos años se ha visto potenciado el desarrollo de los *lab-on-chip*, dispositivos con capacidad de coleccionar y procesar diversas informaciones de diagnóstico a partir de muestras sanguíneas u otros fluidos del organismo. En este contexto, se han diseñado y empleado múltiples materiales para procedimientos de detección y diagnóstico basados en nanopartículas [5, 271, 272].

En este tipo de procedimientos, los marcadores (las entidades que serán sensadas o detectadas) son un elemento clave. Los marcadores, en general, se funcionalizan y mezclan con el fluido y son retenidos por el agente biológico a detectar o cuantificar; luego un dispositivo de diagnóstico los detecta, asociándolos a los agentes biológicos de interés. Las propiedades sensadas pueden ser tanto basadas en la fotoluminiscencia, por ejemplo aprovechando las propiedades ópticas de *quantum dots* (*e. g.* CdSe, ZnS, ZnO) [273] o basadas en la propia magnetización de las partículas [274]. Como se menciona en [36], desarrollos tecnológicos relativamente recientes basados en la combinación de *quantum-dots* y nanopartículas magnéticas podrían resolver problemas biomédicos específicos [34, 275].

EL ZnO es un material semiconductor de gran potencialidad para dispositivos ópticos y electrónicos, incluyendo sensores y paneles solares. Es además relativamente económico y biocompatible por lo que, debido a sus propiedades ópticas, se utiliza en cremas cosméticas, pinturas, vidrios y compuestos antibacterianos [276]. El ZnO *bulk* tiene una banda de energía prohibida de  $\sim 3.3$  eV, lo que le otorga la capacidad de absorber radiación UV, con un máximo a una longitud de onda  $\lambda \sim 370$  nm. Luego de una excitación fotónica, emite en el UV por recombinaciones electrónicas de huecos de la banda de valencia [277]. En nanopartículas, las propiedades ópticas se ven afectadas

por el tamaño reducido, la presencia de vacancias de O o Zn, defectos en la estructura cristalina o la coordinación de moléculas en la superficie. Estas características permiten obtener una emisión fotoluminiscente en el rango visible, lo que confiere relevancia tecnológica al material para aplicaciones biomédicas.

El desarrollo de materiales inorgánicos con estructura *core/shell* utilizando materiales biocompatibles y químicamente estables puede mejorar el desempeño de marcadores para dispositivos de diagnóstico [35]. Por ejemplo, nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  superparamagnéticas y fotoluminiscentes con un tamaño entre 10 y 30 nm y emisión fotónica en el rango del visible fueron propuestas recientemente [278–280]. Dichas nanopartículas fueron empleadas para marcación de células dendríticas y su detección mediante la combinación de imágenes de resonancia magnética y microscopía confocal [140] y para absorción de lipoproteínas [281].

La hipertermia de fluido magnético, orientada al mejoramiento de las terapias tradicionales contra el cáncer, emplea nanopartículas magnéticas que generan calor en la región afectada. En este tipo de aplicaciones resulta fundamental evitar la aglomeración de las nanopartículas por lo que es requisito que a temperatura ambiente las mismas se encuentren en régimen SPM, minimizando los efectos de las interacciones y otorgando estabilidad en el medio fisiológico que las contiene. Para evaluar el empleo de un material en hipertermia de fluido magnético se compara la potencia que éste es capaz de absorber y transformar en calor al interactuar con un campo magnético de radiofrecuencia. La potencia depende de la amplitud y frecuencia del campo aplicado pero también de las propiedades físicas del material y su interacción con el medio en el que se encuentra. El proceso de calentamiento involucra numerosas variables y su descripción no es sencilla [39, 40], particularmente si se tienen en cuenta las interacciones entre las partículas y con el entorno, que han sido evaluadas en experimentos *in vitro* o *in vivo* [282].

Una primera aproximación al estudio de la generación de calor para hipertermia consiste en medir ciclos de histéresis de nanopartículas dispersas en un medio líquido bajo un campo magnético alterno de frecuencia y amplitud clínicamente compatibles,  $f \cdot H < 3 \cdot 10^7$  Oe/s [283]. Los ciclos obtenidos difieren de las curvas de histéresis típicas ya que el campo es generalmente menor que el necesario para saturar la magnetización. Además, al medirse a una frecuencia del orden de los kHz ( $\tau_m \sim 10^{-5}$  s), el momento magnético presentará cierta histéresis a pesar de observarse en régimen SPM bajo tiempos de medición DC (ecuación 2.8). La pérdida de potencia específica (*SLP*) permite comparar la capacidad de distintos materiales de generar calor. Ésta representa la potencia absorbida y disipada en forma de calor por unidad de masa y se calcula según  $SLP = f\Delta W$  donde  $f$  es la frecuencia del experimento y  $\Delta W$  es la energía disipada en cada ciclo que equivale al área encerrada por la curva de histéresis para una  $f$  y campo determinados.

En este capítulo se presentará el diseño de un material bifuncional basado en nanopartículas *core/shell*  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  que combina la generación de calor ante un campo de radiofrecuencia y una emisión fotónica en el visible. Se mostrará la evaluación preliminar de la respuesta magnética y óptica para su empleo como marcador fotoluminiscente inorgánico en ensayos de hipertermia de fluido magnético.

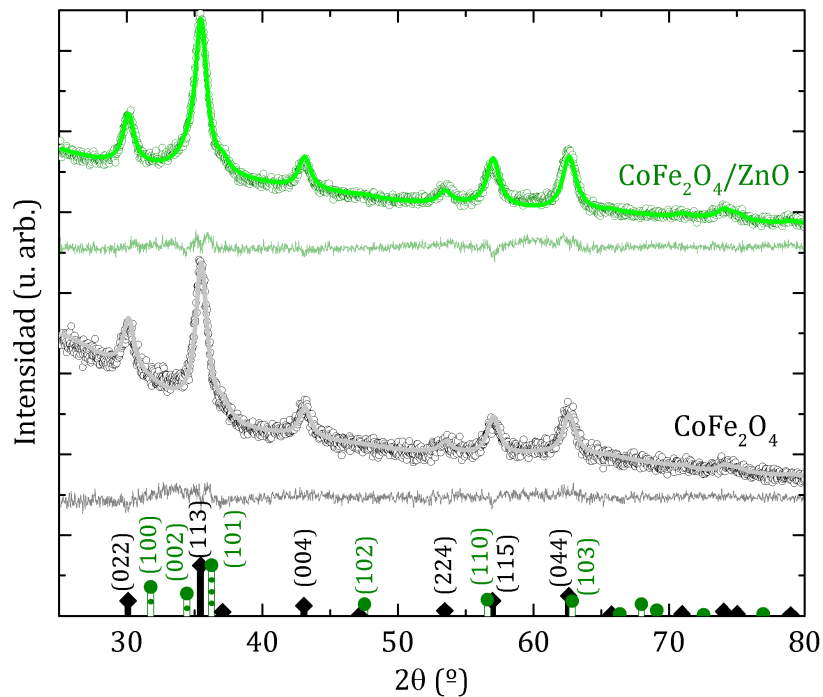
## 8.2. Resultados y discusión

### 8.2.1. Caracterización estructural y magnética

Nanopartículas *core/shell* con composición  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  fueron sintetizadas por el método *heat-up*, de acuerdo a lo detallado en la sección 3.4. Se obtuvieron dos muestras, luego de la primer etapa se extrajo una pequeña fracción de partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (*CFO-7*) y al finalizar el proceso se obtuvo la muestra multicomponente (*CFO/ZnO-10*). Esta última se separó magnéticamente durante el proceso de lavado (sección 3.4) para evitar la posible presencia residual de partículas monofásicas de ZnO en la muestra *core/shell* analizada. Tal separación consistió en retener el material magnético mediante la aplicación de un imán y descartar el líquido sobrenadante. Ambas muestras resultan fácilmente dispersables en solventes orgánicos gracias al recubrimiento orgánico que coordina la superficie de las partículas, pudiendo cambiar su carácter a hidrofílico luego de un proceso de formación de una bicapa lipídica o sustitución del ácido oleico [33, 284]. Las muestras fueron estudiadas, en todos los casos, tal cual obtenidas del proceso de síntesis, ya que un tratamiento térmico posterior podría afectar la estabilidad coloidal, de importancia crítica en aplicaciones biomédicas.

En la figura 8.1 se muestran los difractogramas obtenidos para ambas muestras y las posiciones esperadas para las reflexiones de la ferrita (estructura espinela) y ZnO (estructura wurtzita) *bulk*. Los datos experimentales fueron analizados mediante el método Rietveld utilizando el programa Fullprof [150]. En la muestra multicomponente, si bien las reflexiones de ZnO no se aprecian a simple vista probablemente debido a la intensidad relativa y al ensachamiento de los picos a causa del tamaño reducido de cristalita y/o tensiones en su estructura, el análisis arroja una contribución del  $\sim 17\%$  de ZnO. Los parámetros microestructurales de las fases en ambas muestras se reportan en la tabla 8.1.

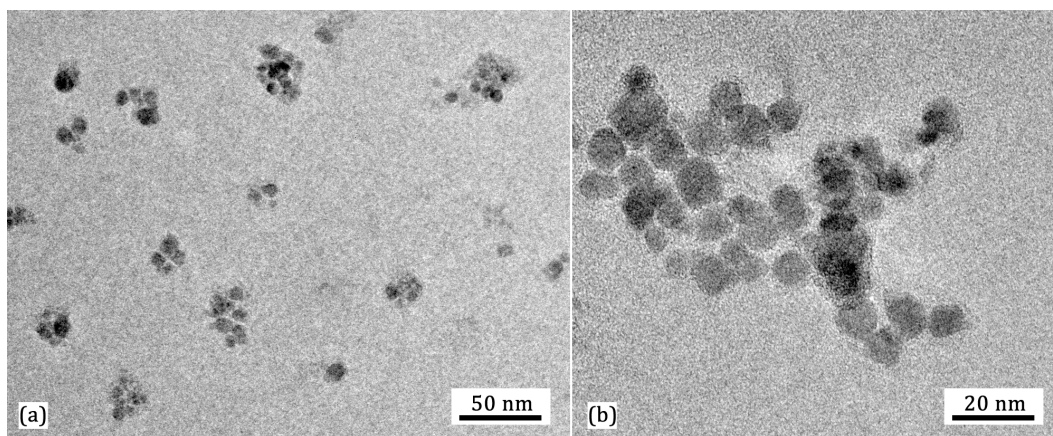
En la figura 8.2 se observan micrografías TEM representativas de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y la figura 8.3 muestra imágenes de campo claro y HRTEM para la muestra *CFO/ZnO-10*. A partir de las imágenes se estudiaron las distribuciones de tamaños al contabilizar  $\sim 250$  partículas en cada caso; los histogramas correspondientes fueron ajustados con una distribución normal como se muestra en la figura 8.4, cuyos resultados se resumen en la tabla 8.1. La morfología *core/shell* de nanopartículas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  se



**Figura 8.1:** Difractogramas de RX de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ . Las líneas verticales llenas y punteadas indican la posición de las reflexiones esperadas para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnO}$  *bulk*, respectivamente. Las líneas sólidas representan los ajustes mediante el método Rietveld y la diferencia con los datos experimentales se muestra debajo de cada difractograma.

**Tabla 8.1:** Resumen de la caracterización estructural de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ : diámetro medio de las NPs ( $\langle D_{NP} \rangle$ ) con su desvío estándar ( $\sigma_{NP}$ ) medidos en el TEM, tamaño medio de la cristalita de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $D_{CFO}$ ) y de  $\text{ZnO}$  ( $D_{ZnO}$ ) estimados mediante DRX. Todos los valores están expresados en nm.

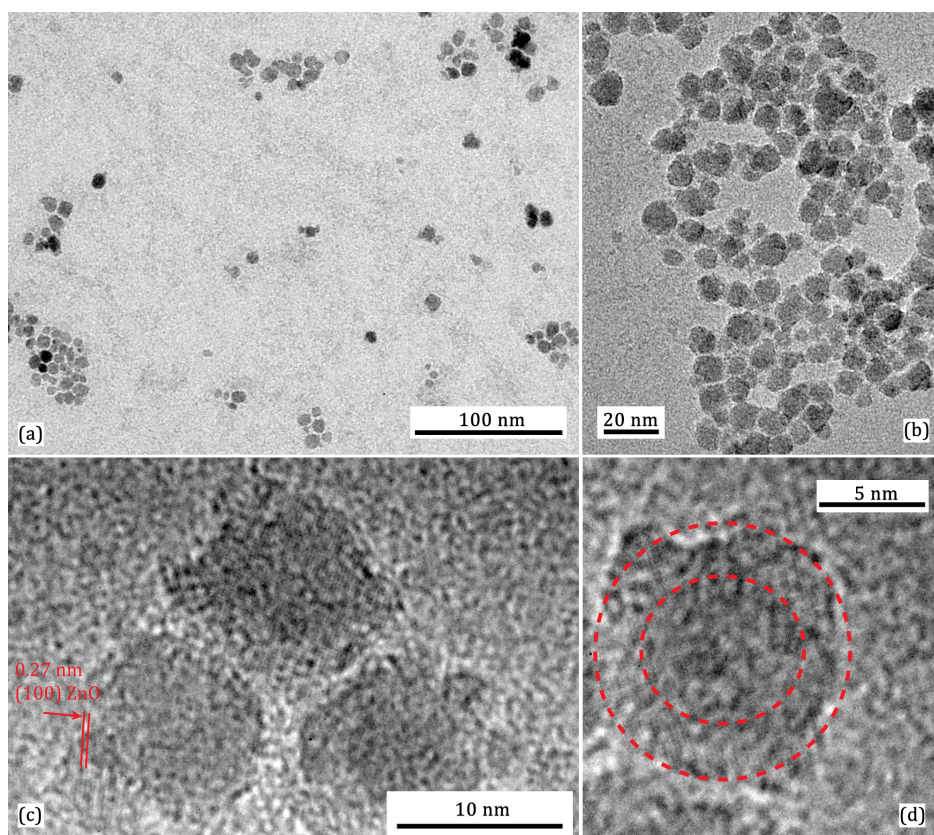
Muestra	DRX		TEM	
	$D_{CFO}$	$D_{ZnO}$	$\langle D_{NP} \rangle$	$\sigma_{NP}$
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	6.1(5)	—	7.2	2.1
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	5.9(4)	3.1(3)	10.0	3.2



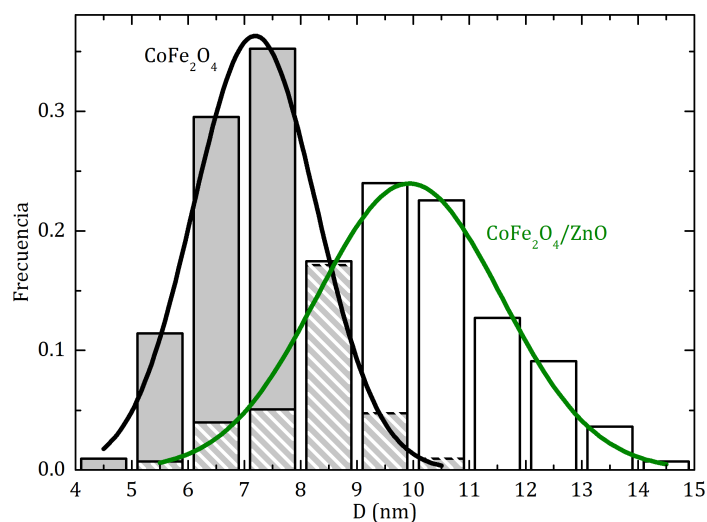
**Figura 8.2:** Imágenes TEM de campo claro de nanopartículas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

confirmó mediante imágenes de alta resolución como las mostradas en la figura 8.3c-d y la composición de las muestras se controló mediante EDS. De las imágenes de HRTEM

y de la distribución de tamaños se desprende un espesor de recubrimiento de ZnO de  $\sim 1.5$  nm, posiblemente formado por múltiples granos cristalinos.



**Figura 8.3:** (a-b) Imágenes TEM de campo claro y (b-c) de alta resolución donde se evidencia la estructura *core/shell* de nanopartículas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ .

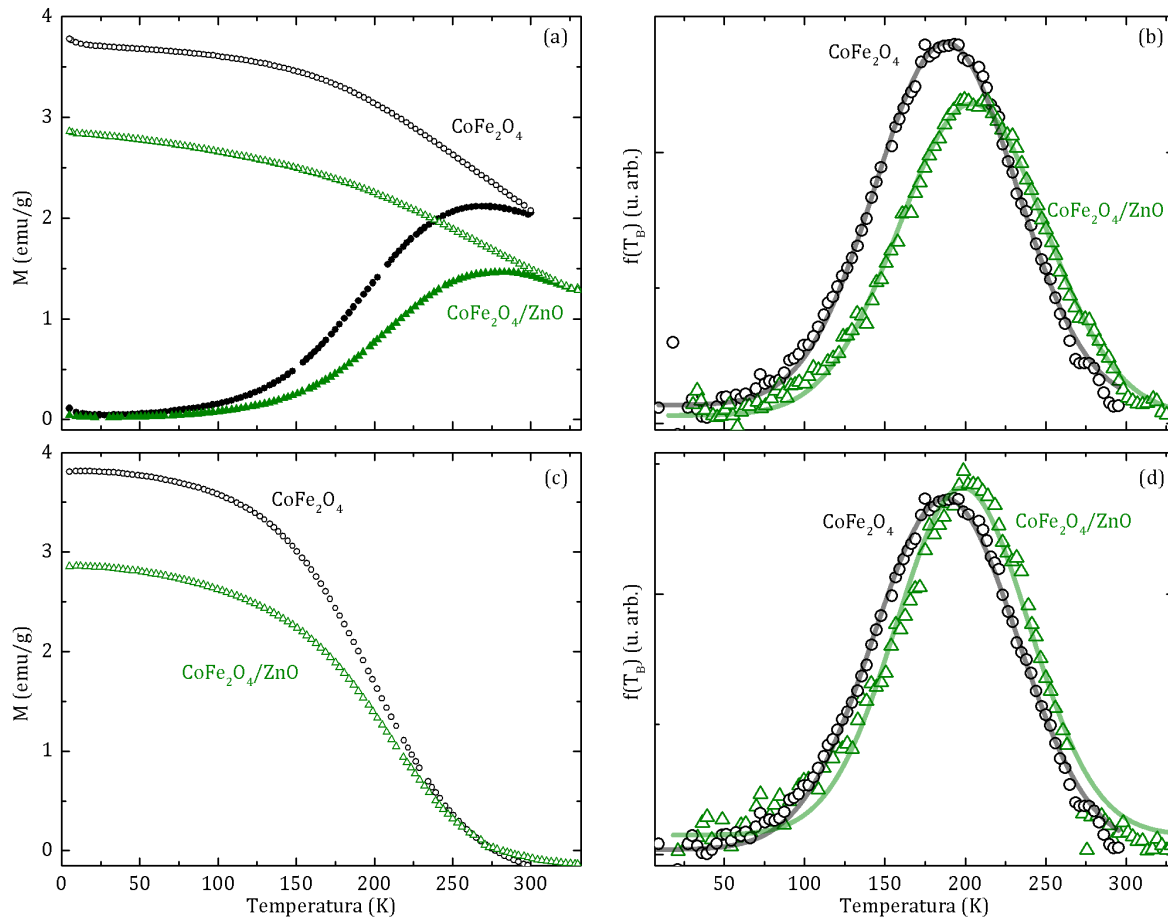


**Figura 8.4:** Histogramas de distribución de tamaños y ajustes mediante una función normal realizados a partir de imágenes TEM de nanopartículas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ . Nótese que la superposición de ambos histogramas se indica con barras rayadas.

A continuación se procedió con la caracterización magnética cuyos resultados se resumen en la tabla 8.2. En la figura 8.5a,c se muestran curvas de magnetización



en función de la temperatura según los protocolos ZFC-FC y TRM a partir de las cuales se estimaron las distribuciones de temperaturas de bloqueo  $f(T_B)$  para cada muestra (figura 8.5b) según las ecuaciones 2.14 y 2.15. La forma típica de las curvas obtenidas evidencia un bloqueo progresivo del momento magnético sin evidencias de interacciones entre las partículas. La distribución de barreras de energía revela una  $\langle T_B \rangle$  algo mayor en nanopartículas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  probablemente debido al mayor tiempo total de síntesis y a la posible estabilización de los momentos atómicos en la superficie de la ferrita debido a la presencia del monóxido.



**Figura 8.5:** (a) Magnetización en función de la temperatura según (a) las curvas ZFC (símbolos sólidos) y FC (símbolos vacíos) y (c) las curvas TRM (símbolos vacíos). En (b) y (d) se muestran las distribuciones de temperaturas de bloqueo  $f(T_B)$  obtenidas de las curvas anteriores. Las líneas sólidas en (b) y (d) representan el ajuste de las curvas mediante una función normal.

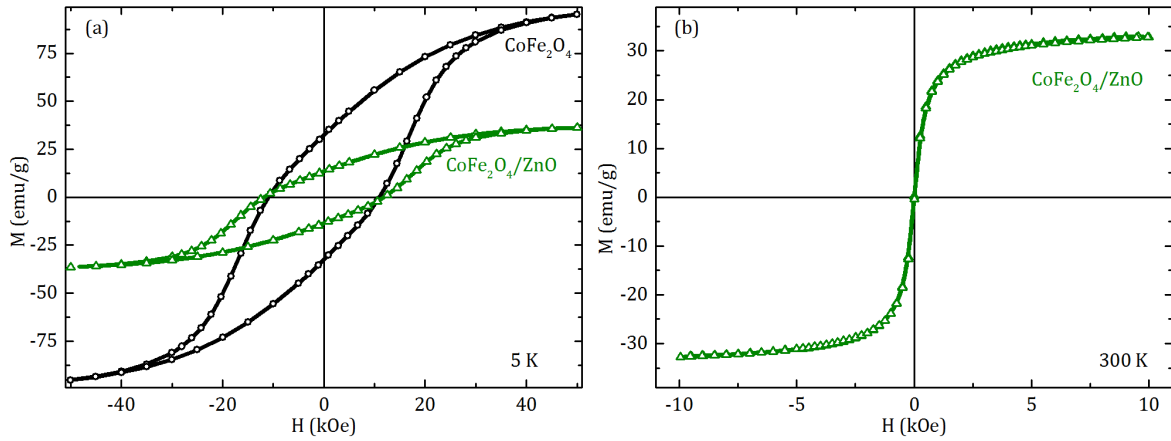
Las curvas de histéresis a baja temperatura, reportadas en la figura 8.6a muestran también un comportamiento esperado para nanopartículas no interactuantes con ejes fáciles distribuidos al azar. El valor de  $M_S$  coincide con lo esperado para el  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a baja temperatura y es sensiblemente menor en la muestra multicomponente debido a la contribución de la fase ZnO a la masa total de muestra. Al normalizar la  $M_S$  de las nanopartículas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  con la masa de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  resulta un valor de  $M_S \sim 98$  emu/ $g_{\text{CFO}}$ , lo que refleja la consistencia de los experimentos de magnetometría y el



análisis TEM.  $M_R/M_S$  resulta cercana a 0.5, aunque algo menor para las nanopartículas monofásicas, sugiriendo que el sistema presenta anisotropía uniaxial. A 300 K (figura 8.6b) las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  muestran un comportamiento SPM con una histéresis despreciable y una  $M_S$  algo inferior a la obtenida a baja temperatura.

**Tabla 8.2:** Resumen de la caracterización magnética de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ : temperatura de bloqueo media,  $\langle T_B \rangle$ , coercitividad,  $H_C$ , magnetización de saturación,  $M_S$  y remanencia,  $M_R/M_S$ .

Muestra	$\langle T_B \rangle$ (K)	$H_C$ (5 K) (kOe)	$M_S$ (5 K) (emu/g)	$M_R/M_S$ (5 K)	$M_S$ (300 K) (emu/g)
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	188	11.0	95.1	0.35	—
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	201	11.8	36.3	0.43	32.7

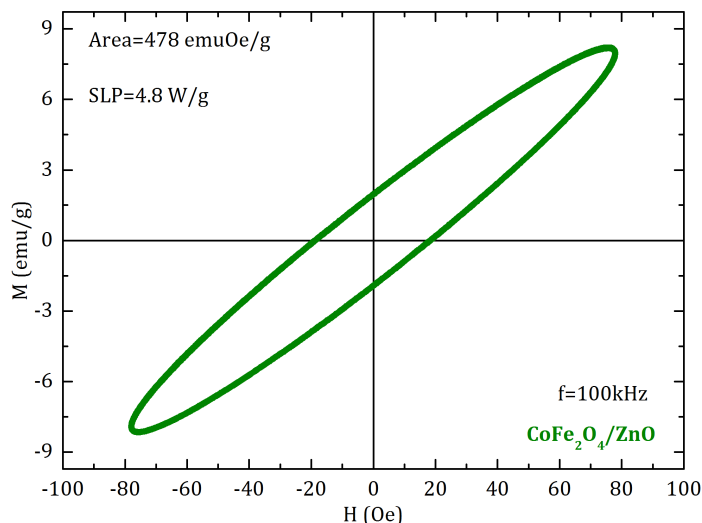


**Figura 8.6:** Curvas de histéresis medidas a una temperatura de (a) 5 K y (b) 300 K.

### 8.2.2. Evaluación de la generación de calor y la respuesta óptica

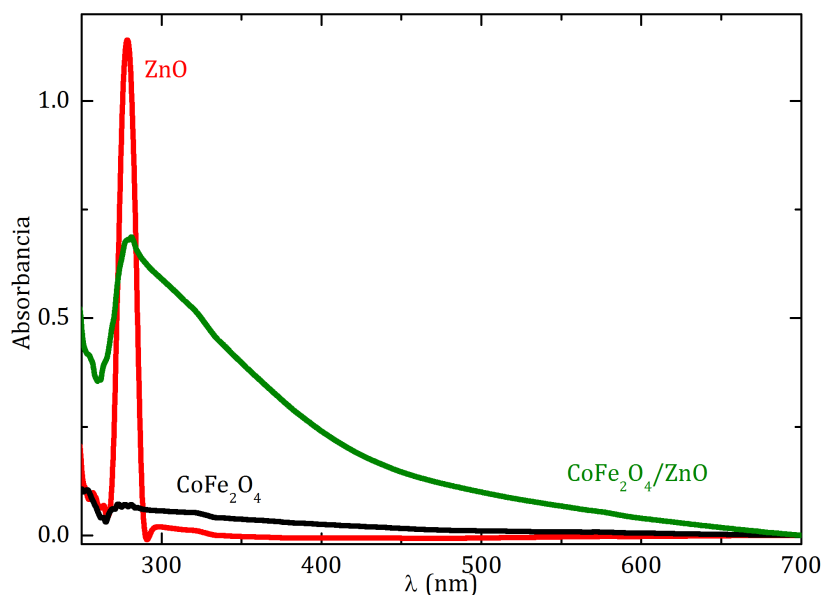
La capacidad de absorber energía de un campo magnético externo de radiofrecuencia y de generar de calor se evaluó en un equipo trazador de ciclos AC (véase sección 4.2). Se obtuvieron ciclos de  $M$  en función de  $H$  para las nanopartículas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ , tal como se muestra en la figura 8.7. Los ciclos se utilizaron para estimar un valor de  $SLP$  de 4.8 W/g que se traduce en la generación de calor y en un aumento de la temperatura del medio donde se encuentran las nanopartículas según la relación  $SLP = \frac{C\delta}{c} \frac{\Delta T}{\Delta t}$  [40], donde  $C$  y  $\delta$  representan el calor específico y la densidad del medio,  $c$  la concentración másica de nanopartículas y  $\Delta T$  el aumento de temperatura por aplicación del campo durante un tiempo  $\Delta t$ . Esto permite aumentar en 5 °C la temperatura del medio en una aplicación de 30 segundos del campo alterno con una concentración de nanopartículas del 10 % másico [41]. El valor de  $SLP$  obtenido es comparable a los valores reportados en sistemas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para similares valores de  $f$  y  $H$  [285]. Los resultados obtenidos

demuestran la posibilidad de diseñar un material apto para hipertermia con, al mismo tiempo, propiedades ópticas otorgadas por el recubrimiento de ZnO, lo que se tratará a continuación.



**Figura 8.7:** Ciclo de magnetización frente al campo medido a temperatura ambiente hasta 77 Oe con una frecuencia de 100 kHz. El valor del área fue utilizado para estimar el SLP.

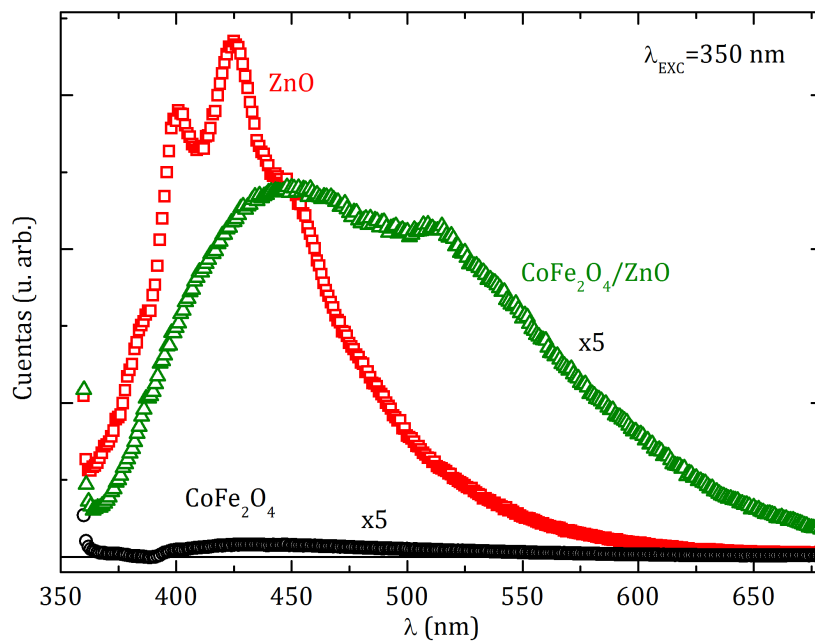
La figura 8.8 muestra los espectros de absorción de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  y ZnO (de  $\sim 4$  nm de diámetro, muestra *ZnO-4*) obtenidos en un espectrofotómetro UV-Visible. Para comparar, se muestran también los resultados obtenidos para los núcleos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Las partículas monofásicas de ZnO presentan un pico de absorción a



**Figura 8.8:** Espectros de absorción UV-Visible para nanopartículas de ZnO,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

$\lambda \sim 280$  nm, longitud de onda significativamente inferior a la esperada para ZnO *bulk*. Es conocido que, debido a la reducción de tamaño, el máximo se desplaza a menores

valores de  $\lambda$ , lo que observó en *quantum dots* de ZnO sintetizados por métodos químicos, donde disminuye desde cerca de 360 nm (*bulk*) hasta 265 nm para *clusters* de 1 nm [286]. En cambio, el sistema  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  presenta un espectro de absorción más ancho. Tal ensanchamiento estaría de acuerdo con mayores defectos en la estructura cristalina debido a la morfología del ZnO que crece recubriendo el núcleo magnético. Estudios teóricos en nanohilos de ZnO relacionan el ensanchamiento de la banda de absorción, alcanzando valores en el visible, con vacancias de Zn o de O [287]. Otros trabajos experimentales en compuestos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  relacionan el ensanchamiento y corrimiento de la absorción a la interacción con la propia ferrita de Co [288].



**Figura 8.9:** Espectros de fotoluminiscencia de nanopartículas de ZnO,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  con una excitación a una  $\lambda$  de 350 nm.

Los resultados de ensayos de espectrometría de fotoluminiscencia realizados con una excitación a  $\lambda = 350$  nm se resumen en la figura 8.9. Mientras que las nanopartículas de ZnO presentan una emisión en el UV cercano y parcialmente en el visible con una forma compleja y varios máximos, en nanopartículas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  se observa un espectro de emisión en el visible con un máximo relativamente ancho en 450 nm y uno más angosto en 520 nm. En nanoestructuras de ZnO, suele observarse emisión fotónica en el visible debido a defectos en la estructura, aunque su mecanismo es aún controversial y todavía ampliamente estudiado [276, 277, 289]. Sin entrar en detalle acerca de los modelos propuestos, es aceptado que la presencia y características de una emisión en el visible dependen de la concentración y tipos de defectos. Esto está de acuerdo con el hecho de que ZnO de alta pureza y elevada cristalinidad lleva a una emisión fina en el UV, mientras que técnicas sol-gel a baja temperatura permiten obtener muestras amorfas o con gran cantidad de defectos y una emisión en el visible.

### 8.3. Conclusiones

El creciente interés en el desarrollo de materiales biocompatibles inorgánicos con propiedades ópticas para aplicaciones biomédicas (*e. g.* marcación celular o diagnóstico por imágenes) promueve el estudio de distintos sistemas de  $\text{ZnO}$  y otros materiales luminiscentes [276]. Tal como fue introducido previamente, algunos materiales multifuncionales basados en un material magnético y  $\text{ZnO}$  fueron propuestos recientemente, incluyendo  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  [140, 278, 290]. A pesar de tales avances, todavía no están completamente exploradas las posibilidades de combinar en el mismo material diagnóstico y tratamiento. Esto reviste especial interés, ya que una de las limitaciones de la aplicación de nanopartículas magnéticas en el tratamiento de hipertermia es la capacidad de dirigir el material a zonas específicas y detectarlo.

El sistema  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  desarrollado presenta una generación de calor de 4.8 W/g para un campo de 77 Oe y una frecuencia de 100 kHz. El *SLP* podría optimizarse modificando la composición y tamaño del núcleo magnético [291] o incluso controlando el espesor del recubrimiento no magnético [292]. Nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de  $\sim 7$  nm resultan adecuadas para hipertemia pues presentan un comportamiento SPM a temperatura ambiente y su  $T_B$  es apreciable. Esto permite una absorción de energía importante para frecuencias del orden de los kHz, manifestada en ciclos como el de la figura 8.7. Tamaños de ferrita de Co mayores promoverían una  $T_B$  superior a temperatura ambiente por lo que el sistema perdería estabilidad coloidal, mientras que menores tamaños comprometerían el *SLP* [293]. La caracterización óptica revela una fotoluminiscencia en el visible originada por los defectos propios de la estructura cristalina debido a la morfología del recubrimiento de  $\text{ZnO}$ . La luminiscencia visible podría ser utilizada para detectar el material mediante microscopía confocal o citometría de flujo [140]. Por otra parte, un sistema invertido donde el material magnético recubra un núcleo fotoluminiscente podría ser interesante siempre que el espesor del recubrimiento sea suficientemente delgado para no comprometer las propiedades ópticas del sistema. En tal caso los mecanismos de generación de calor y propiedades ópticas podrían diferir significativamente con respecto al sistema estudiado ya que, como se desprende de los estudios aquí presentados, la morfología tiene consecuencias importantes sobre la anisotropía efectiva, la  $M_S$ , las interacciones magnéticas y la respuesta óptica.

Finalmente, la marcación óptica de nanopartículas aptas para hipertermia permitiría optimizar la dosis necesaria de material para minimizar el daño colateral en tejidos sanos, especialmente en una aplicación sistémica de las nanopartículas. Para ello sería importante evaluar experimentalmente la influencia del tamaño y la morfología del material sobre las funcionalidades, lo que no fue abordado en este estudio preliminar.

# Capítulo 9

## Conclusiones y perspectivas

En esta tesis se diseñaron y estudiaron nuevos materiales basados en nanopartículas multicomponentes, en los que se ajustaron la composición, la morfología, el tamaño y las interacciones en la nanoescala con el objetivo de controlar la anisotropía magnética efectiva, el *exchange-bias* o las múltiples funcionalidades. A continuación se sintetizan los principales resultados obtenidos:

- El campo coercitivo de nanopartículas  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de 5 nm, medido a 5 K, resulta de 30.8 kOe, valor un 50 % mayor que el máximo reportado para nanopartículas monofásicas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (sección 5.2).
- A diferencia de lo que se observa en nanopartículas monofásicas, al variar el tamaño de nanopartículas bimagnéticas (en el rango de monodominios magnéticos) se registra un compromiso entre el aumento de la anisotropía por la mayor relevancia de la interfaz y la disminución de la estabilidad térmica por el menor volumen total (sección 5.2).
- Se demostró que la estabilidad térmica del momento magnético (y la temperatura de bloqueo) en nanopartículas  $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  puede incrementarse hasta la temperatura de orden del AFM (sección 5.3).
- La calidad del núcleo AFM se puede controlar mediante un tratamiento térmico gracias a la estructura *core/shell* invertida (AFM/FiM) (secciones 5.3 y 6.2).
- Al comparar dos sistemas *core/shell*, el primero con un núcleo diamagnético ( $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) y el segundo con un núcleo AFM ( $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) se determinó que, en el primero, los efectos de superficie cumplen un rol fundamental (similar a lo que se observa en nanopartículas huecas), mientras que el acople en la interfaz AFM/FiM gobierna las propiedades magnéticas (mayor  $H_C$ ,  $\langle T_B \rangle$  y estabilidad de la  $M_S$  con la temperatura) y la reversión de la magnetización (menor volumen de activación) en el segundo (sección 5.4).

- El estudio de núcleos de CoO recubiertos por una ferrita mixta de Ni-Co (nanopartículas  $\text{CoO}/\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) reveló que la respuesta magnética de muestras sin tratar está gobernada por el SPM de nanoagregados de espines que forman un recubrimiento desordenado y atraviesan un proceso de tipo *superspin-glass* a baja temperatura. En cambio, un tratamiento térmico promueve una mayor interacción de intercambio en la interfaz AFM/FiM, responsable del aumento de la anisotropía efectiva y del *exchange-bias* (sección 6.2).
- La variación sistemática de la cantidad de Zn en el recubrimiento (nanopartículas  $\text{CoO}/\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  con  $x = 0 - 1$ ) demuestra una novedosa forma de controlar el *exchange-bias* y la anisotropía efectiva del material. Al incorporar  $\text{Zn}^{2+}$  (no magnético) en la ferrita, se debilita el acoplamiento de intercambio en la interfaz AFM/FiM lo que lleva a un incremento del *exchange-bias* para valores intermedios de  $x$ . Esto se explica debido a la competencia entre la energía de anisotropía del AFM y la energía de acoplamiento en la interfaz (sección 6.3).
- La fabricación de películas delgadas epitaxiales de ferritas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (blanda/dura) donde se varió sistemáticamente el espesor de la fase blanda entre 5 y 25 nm permitió identificar un espesor crítico de  $\sim 8$  nm para el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Por debajo de éste se observa un acople rígido y mayores espesores llevan a un comportamiento de tipo *exchange-spring*. Se mostró que la correspondencia estructural entre ambas ferritas promueve un fuerte acoplamiento en la interfaz y estabiliza la transición de Verwey del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (capítulo 7).
- Se demostró que es posible fabricar nanopartículas *core/shell* de composición  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  con capacidad de generar calor por la aplicación de campos magnéticos de radiofrecuencia para tratamientos de hipertermia con, al mismo tiempo, una respuesta óptica fotoluminiscente (capítulo 8).

Los estudios aquí presentados permiten extraer algunas conclusiones generales acerca de nanopartículas *core/shell* y, en particular, bimagnéticas. La morfología *core/shell* preserva la calidad cristalina del núcleo y, como consecuencia, su anisotropía magneto-cristalina y la calidad de la interfaz, lo que permite incrementar la anisotropía efectiva del sistema. Las diferencias observadas en muestras tratadas térmicamente sugiere la necesidad de un estudio sistemático de las propiedades para distintas condiciones de tratamientos térmicos, aspecto muy poco estudiado en nanopartículas multicomponentes aunque sí abordado en el caso de nanopartículas monofásicas. La caracterización estructural reveló la policristalinidad del recubrimiento, que resulta un aspecto común a todos los sistemas estudiados y tiene influencia sobre las propiedades magnéticas (promoviendo mayores efectos de superficie) y ópticas (favoreciendo la fotoluminiscencia del ZnO en el visible). Por otro lado, la relevancia de la interfaz se ve plasmada por la

sensibilidad de la respuesta magnética al orden magnético y características del núcleo, a pesar de que éste ocupa una fracción reducida (10-15 %) del volumen total. Además, la variación del  $H_C$  y  $H_{EB}$  de los sistemas estudiados con la temperatura o composición, las interacciones intra- e inter-partícula y su vinculación con la morfología del material (interpretados a través de la combinación de distintas técnicas magnetométricas y protocolos de medición) muestran notables diferencias con los comportamientos esperados para nanopartículas monofásicas.

Un análisis más específico de los resultados revela que la coercitividad a baja temperatura observada en nanopartículas CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aumenta más del 50 % con respecto a nanopartículas monofásicas debido a la mayor efectividad del acoplamiento en la interfaz. Aunque la estabilidad térmica del momento magnético se incrementa notablemente gracias al acoplamiento en la interfaz, las propiedades magnéticas de los sistemas CoO/ferrita se deterioran sensiblemente cuando aumenta la temperatura. Es así que, para el desarrollo de materiales tecnológicamente relevantes, otras estrategias como el empleo de un material AFM con una  $T_N$  que supere largamente temperatura ambiente deberían ser exploradas. La posibilidad de lograr la misma tasa de aumento del  $H_C$  a temperatura ambiente podría permitir que imanes permanentes basados en elementos relativamente económicos comparados con los basados en tierras raras, abarquen segmentos del mercado que ocupan actualmente otros materiales más costosos [18].

El desplazamiento del límite SPM hasta la  $T_N$  en sistemas de nanopartículas bimagnéticas AFM/FiM y el cambio abrupto de la anisotropía cerca de la temperatura de orden del AFM podrían tener implicancias tecnológicas interesantes. Por ejemplo, nanopartículas CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, cuyos resultados se discuten en la sección 5.3, constituyen un material con una distribución de energías de barrera muy estrecha, estrategia que podría ser útil desde el punto de vista de materiales aplicados a tecnologías de grabación magnética donde se requiere una magnetización estable para conservar los datos grabados, pero una anisotropía moderada para poder revertir la magnetización local con un cabezal de escritura [14]. Teniendo en cuenta las propuestas de *bit patterned media* donde cada bit de información se almacena en una única nanopartícula embebida en un polímero [17], el diseño de partículas bimagnéticas bajo tal tecnología permitiría reducir aún más el tamaño del bit, gracias a su mayor estabilidad térmica.

En el marco de la importancia del *exchange-bias* para el desarrollo de dispositivos magnetoelectrónicos y su miniaturización [47, 213], en el capítulo 6 se presentaron distintas estrategias para controlar simultáneamente el *exchange-bias* y la anisotropía magnética efectiva en sistemas CoO/ferrita. El estudio sistemático de las propiedades del sistema CoO/Zn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $x = 0 - 1$ ) demuestra que la interacción de intercambio en la interfaz depende de la concentración del Zn<sup>2+</sup> (no magnético), que permite ajustar  $H_{EB}$  y  $H_C$  al modificar la densidad de espines acoplados en la interfaz AFM/FiM. A su vez, en nanopartículas CoO/Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se identificaron los

mecanismos de relajación magnética y su vínculo con la presencia de *exchange-bias* y efectos de superficie debidos a la introducción de  $\text{Ni}^{2+}$  en la ferrita. Tales resultados pueden esclarecer el comportamiento complejo de nanopartículas huecas y *core/shell* donde intervienen procesos de activación térmica y relajación superficial. En estos sistemas, experimentos de caracterización avanzados sensibles a la interfaz (*e. g.* espectroscopía por pérdida de energía electrónica o dicroísmo circular de rayos X) serían importantes para comprender el origen local del *exchange-bias* y su dependencia con los distintos parámetros en los sistemas estudiados. Desde un punto de vista tecnológico, queda pendiente el diseño de un material para controlar el  $H_{EB}$  a temperatura ambiente, para lo que serían interesantes estudios en otros materiales, como por ejemplo  $\text{NiO}/\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , dada la mayor  $T_N$  del  $\text{NiO}$ .

Por otra parte, los resultados presentados en el capítulo 7 permiten evaluar, en un sistema modelo, cómo la interfaz gobierna el comportamiento magnético de bicapas en películas delgadas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . La descripción de la transición entre acople rígido y *exchange-spring* observada al variar el espesor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puede ser útil para diseñar sistemas *core/shell* bimagnéticos basados en ferritas para imanes o nanomedicina [43] o dispositivos espintrónicos basados en óxidos.

El proceso de fabricación de las nanoestructuras merece un comentario aparte. La comprensión de los principales parámetros que gobiernan la síntesis de nanopartículas multicomponentes mediante el método *heat-up* resultó fundamental para el diseño y control del tamaño de los materiales estudiados. Si bien no es un proceso sencillo, la posibilidad de alterar simultáneamente velocidad de calentamiento, tiempo de nucleación, temperatura y tiempo de reflujo, solvente utilizado, tipo y concentración de surfactantes o concentración de precursores, sugiere que aún es posible el diseño de nuevos materiales con otras morfologías, tamaños o incluso múltiples capas. Por ejemplo, nanopartículas *core/shell/shell* basadas en dos materiales magnéticos desacoplados en estructuras de tipo FiM/diamagnético/FiM podrían ser tecnológicamente interesantes.

En los procesos de síntesis empleados, el control independiente del tamaño del núcleo y del recubrimiento es un desafío ya que los parámetros que regulan el tamaño de uno afectan significativamente el proceso de fabricación del otro y es deseable una parametrización completa de los métodos utilizados para la producción de nanopartículas multicomponentes. Este aspecto no pretendió abarcarse en el presente trabajo y es aún una tarea pendiente para los investigadores del tema. Además, todavía parece haber lugar para el desarrollo de mejoras en los métodos de síntesis, orientados principalmente a aumentar la escala de producción o al reemplazo de reactivos por otros más económicos y de menor toxicidad [120].

Por último, el diseño de nanopartículas multicomponentes puede ser relevante en aplicaciones biomédicas. El sistema  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ , cuyo estudio preliminar se mostró en el capítulo 8, constituye un material ópticamente activo y superparamagnético a



temperatura ambiente. En consecuencia, podría aplicarse como marcador doble (magnético y luminiscente) en procesos de diagnóstico de tipo *lab-on-chip* e imágenes biomédicas [294]. A tal fin, el material puede funcionalizarse con una biomolécula y concentrarse mediante la aplicación de un gradiente de campo magnético [295].

Materiales similares se obtienen al funcionalizar nanopartículas magnéticas con moléculas fotoluminiscentes [296]. Sin embargo, este tipo de compuestos de base orgánica presenta las desventajas de tener poca estabilidad, debido a la degradación de las propiedades ópticas de las moléculas con el tiempo o la exposición a los agentes biológicos, y la pérdida de capacidad de funcionalización de las nanopartículas, que limitan su aplicación. En este sentido, estructuras de tipo *core/shell* completamente inorgánicas otorgarían ventajas como una mayor estabilidad química y durabilidad de las propiedades.

Además, en los últimos años nuevas investigaciones se orientaron a la fabricación de termómetros capaces de medir la temperatura a escala nanométrica con el objetivo de incorporar funcionalidades a nuevos materiales, bajo el concepto de *lab-on-particle* [297]. Se mostró que materiales nanométricos con estructura *core/shell* y que emplean elementos pesados o tierras raras [298], son capaces de generar una respuesta fotoluminiscente ante cambios de temperatura pero la falta de biocompatibilidad sigue siendo una fuerte limitación [299]. En particular, utilizando dichos sistemas, se demostró que es posible medir la temperatura de nanopartículas al someterlas a un campo magnético oscilante [300], pero aún con aplicaciones muy limitadas debido a los materiales empleados y a su estructura. En esta línea, sería interesante explorar entonces la variación de las propiedades ópticas del ZnO u otro material biocompatible al modificarse la temperatura producto del calor generado por el núcleo magnético durante la aplicación de un campo de radiofrecuencia. La medición local de la temperatura, es un paso importante y aún poco explorado en el desarrollo de terapias de hipertermia de fluido magnético.

La nanotecnología ofrece actualmente herramientas poderosas para el desarrollo de materiales magnéticos avanzados, incluyendo nuevos métodos químicos de fabricación y diversas técnicas de caracterización sensibles a la interfaz. El principal aporte de este trabajo es el diseño de nanoestructuras multicomponentes y la interpretación de la relación entre su estructura y las propiedades físicas (variación de la coercitividad y el *exchange-bias* con el tamaño y la composición, aumento de la anisotropía magnética efectiva y de la energía de barrera, interacciones y efectos de superficie, combinación de propiedades ópticas y magnéticas) que las distinguen de otros materiales. La manipulación de tales propiedades puede aportar soluciones en áreas como almacenamiento magnético de datos, imanes permanentes y aplicaciones biomédicas.



# Bibliografía

- [1] Zeng, H., Li, J., Liu, J., Wang, Z., Sun, S. Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly. *Nature*, **420**, 395–398, 2002.
- [2] Balamurugan, B., Sellmyer, D., Hadjipanayis, G., Skomski, R. Prospects for nanoparticle-based permanent magnets. *Scr. Mater.*, **67** (6), 542–547, 2012.
- [3] Pankhurst, Q. A., Connolly, J., Jones, S., Dobson, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **36** (13), R167, 2003.
- [4] Lu, A.-H., Salabas, E. L., Schüth, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **46** (8), 1222–44, 2007.
- [5] Haun, J. B., Yoon, T.-J., Lee, H., Weissleder, R. Magnetic nanoparticle biosensors. *Wiley. Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.*, **2** (3), 291–304, 2010.
- [6] Šafařík, I., Šafaříková, M. Magnetic nanoparticles and biosciences. En: Nanostructured Materials, págs. 1–23. Springer, 2002.
- [7] Niederberger, M., Pinna, N. Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents. London: Springer, 2009.
- [8] Meiklejohn, W. H., Bean, C. P. New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.*, **102** (5), 1413, 1956.
- [9] Bertero, G., Guo, G., Dahandeh, S., Krishnan, A. Hard disk drives: Fundamentals and perspectives, cap. 2. CRC Press, 2016.
- [10] Ünal, A., Valencia, S., Radu, F., Marchenko, D., Merazzo, K., Vázquez, M., *et al.* Ferrimagnetic DyCo<sub>5</sub> Nanostructures for Bits in Heat-Assisted Magnetic Recording. *Phys. Rev. Appl.*, **5** (6), 064007, 2016.
- [11] Moser, A., Takano, K., Margulies, D. T., Albrecht, M., Sonobe, Y., Ikeda, Y., *et al.* Magnetic recording: advancing into the future. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **35** (19), R157, 2002.
- [12] Sun, S., Murray, C., Weller, D., Folks, L., Moser, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science*, **287** (5460), 1989–92, 2000.
- [13] Terris, B., Thomson, T. Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **38** (12), R199, 2005.
- [14] Kryder, M. H., Gage, E. C., McDaniel, T. W., Challener, W. A., Rottmayer, R. E., Ju, G., *et al.* Heat assisted magnetic recording. *Proc. IEEE*, **96** (11), 1810–1835, 2008.

- [15] Weller, D., Mosendz, O., Parker, G., Pisana, S., Santos, T. S. L10-FePtX-Y media for heat-assisted magnetic recording. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **210** (7), 1245–1260, 2013.
- [16] Skumryev, V., Stoyanov, S., Zhang, Y. Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. *Nature*, **423**, 19–22, 2003.
- [17] Dai, Q., Berman, D., Virwani, K., Frommer, J., Jubert, P.-O., Lam, M., *et al.* Self-assembled ferrimagnet- polymer composites for magnetic recording media. *Nano Lett.*, **10** (8), 3216–3221, 2010.
- [18] Coey, J. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press, 2010.
- [19] Kneller, E., Hawig, R. The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets. *IEEE Trans. Magn.*, **27** (4), 3588–3600, 1991.
- [20] Bourzac, K. The rare-earth crisis. *MIT Technology Review*, **114** (3), 58–63, 2011.
- [21] Poudyal, N., Liu, J. P. Advances in nanostructured permanent magnets research. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **46** (4), 043001, 2013.
- [22] Bauer, D., Diamond, D., Li, J., Sandalow, D., Telleen, P., Wanner, B. US Department of Energy Critical Materials Strategy, 2010.
- [23] iNEMI Rare Earth Metals Project Team. inemi white paper: Rare earth metals, current status & future outlook, 2014. International Electronics Manufacturing Initiative - [www.inemi.org](http://www.inemi.org).
- [24] Bader, S. Colloquium: Opportunities in nanomagnetism. *Rev. Mod. Phys.*, **78** (1), 1, 2006.
- [25] Balasubramanian, B., Mukherjee, P., Skomski, R., Manchanda, P., Das, B., Sellmyer, D. J. Magnetic nanostructuring and overcoming brown's paradox to realize extraordinary high-temperature energy products. *Sci. Rep.*, **4**, 2014.
- [26] Nie, Z., Petukhova, A., Kumacheva, E. Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.*, **5** (1), 15–25, 2010.
- [27] Liu, F., Zhu, J., Yang, W., Dong, Y., Hou, Y., Zhang, C., *et al.* Building nanocomposite magnets by coating a hard magnetic core with a soft magnetic shell. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **53** (8), 2176–2180, 2014.
- [28] Gandha, K., Elkins, K., Poudyal, N., Liu, X., Liu, J. P. High energy product developed from cobalt nanowires. *Sci. Rep.*, **4**, 2014.
- [29] Lottini, E., López-Ortega, A., Bertoni, G., Turner, S., Meledina, M., Tendeloo, G. V., *et al.* Strongly exchange coupled core-shell nanoparticles with high magnetic anisotropy: a strategy towards rare earth-free permanent magnets. *Chem. Mater.*, **28**, 4214–4222, 2016.
- [30] Pankhurst, Q., Thanh, N., Jones, S., Dobson, J. Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **42** (22), 224001, 2009.
- [31] Sharma, S., Yessayan, G., Nicoll, Z., Chahwan, G., Tarantino, J. Magnetic Bead Technology. History, applications and marketability. University of Massachusetts-Lowell, 2011.

- [32] Yadav, S. K. *Nanoscale Materials in Targeted Drug Delivery, Theragnosis and Tissue Regeneration*. Springer, 2016.
- [33] Jun, Y.-w., Huh, Y.-M., Choi, J.-s., Lee, J.-H., Song, H.-T., Kim, S., *et al.* Nanoscale size effect of magnetic nanocrystals and their utilization for cancer diagnosis via magnetic resonance imaging. *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (16), 5732–5733, 2005.
- [34] Sun, C., Lee, J. S., Zhang, M. Magnetic nanoparticles in mr imaging and drug delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **60** (11), 1252–1265, 2008.
- [35] Xu, C., Sun, S. New forms of superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **65** (5), 732–743, 2013.
- [36] Etheridge, M. L., Campbell, S. a., Erdman, A. G., Haynes, C. L., Wolf, S. M., McCullough, J. The big picture on nanomedicine: the state of investigational and approved nanomedicine products. *Nanomedicine*, **9** (1), 1–14, 2013.
- [37] Ivkov, R. Magnetic nanoparticle hyperthermia: a new frontier in biology and medicine? *Int. J. Hyperther.*, **29** (8), 703–5, 2013.
- [38] MagForce. The nanomedicine company. Fighting cancer more effectively and with fewer side effects, 2016. [www.magforce.de/en/produkte/nanothermr-therapie.html](http://www.magforce.de/en/produkte/nanothermr-therapie.html).
- [39] Dennis, C. L., Ivkov, R. Physics of heat generation using magnetic nanoparticles for hyperthermia. *Int. J. Hyperther.*, **29** (8), 715–729, 2013.
- [40] Lima Jr, E., De Biasi, E., Mansilla, M. V., Saleta, M., Granada, M., Troiani, H., *et al.* Heat generation in agglomerated ferrite nanoparticles in an alternating magnetic field. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **46** (4), 045002, 2012.
- [41] Lima Jr, E., Torres, T., Rossi, L., Rechenberg, H., Berquo, T., Ibarra, A., *et al.* Size dependence of the magnetic relaxation and specific power absorption in iron oxide nanoparticles. *J. Nanopart. Res.*, **15** (5), 1–11, 2013.
- [42] Lee, J., Jang, J., Choi, J., Moon, S., Noh, S., Kim, J., *et al.* Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction. *Nat. Nanotechnol.*, **6** (7), 418–22, 2011.
- [43] López-Ortega, A., Estrader, M., Salazar-Alvarez, G., Roca, A. G., Nogués, J. Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles. *Phys. Rep.*, **553**, 1–32, 2015.
- [44] Lima, E., Winkler, E. L., Tobia, D., Troiani, H. E., Zysler, R. D., Agostinelli, E., *et al.* Bi-magnetic CoO-Core/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Shell Nanoparticles: Synthesis and Magnetic Properties. *Chem. Mater.*, **24** (3), 512–516, 2012.
- [45] Winkler, E. L., Lima, E., Tobia, D., Saleta, M. E., Troiani, H. E., Agostinelli, E., *et al.* Origin of magnetic anisotropy in ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core/shell nanoparticle systems. *Appl. Phys. Lett.*, **101** (25), 252405, 2012.
- [46] Hyeon, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chem. Commun.*, **8**, 927–934, 2003.

- [47] Nogués, J., Sort, J., Langlais, V., Skumryev, V., Suriñach, S., Muñoz, J., *et al.* Exchange bias in nanostructures. *Phys. Rep.*, **422** (3), 65–117, 2005.
- [48] Kodama, R., Berkowitz, A., McNiff, E., Foner, S. Surface spin disorder in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, **77** (2), 394–397, 1996.
- [49] Winkler, E., Zysler, R. D., Mansilla, M. V., Fiorani, D. Surface anisotropy effects in  $\text{NiO}$  nanoparticles. *Phys. Rev. B*, **72** (13), 1–4, 2005.
- [50] Cullity, B. D., Graham, C. D. Introduction to magnetic materials. John Wiley & Sons, 2011.
- [51] O’Handley, R. Modern Magnetic Materials: Principles and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 1999.
- [52] Chikazumi, S., Graham, C. D. Physics of Ferromagnetism. 94. Oxford University Press, 2009.
- [53] Blundell, S., Thouless, D. Magnetism in condensed matter, tomo 18. Oxford University Press New York, 2001.
- [54] Getzlaff, M. Fundamentals of magnetism. Springer Science & Business Media, 2007.
- [55] Kanamori, J. Theory of the magnetic properties of ferrous and cobaltous oxides, ii. *Prog. Theor. Phys.*, **17** (2), 197–222, 1957.
- [56] Tracy, J. B., Weiss, D. N., Dinega, D. P., Bawendi, M. G. Exchange biasing and magnetic properties of partially and fully oxidized colloidal cobalt nanoparticles. *Phys. Rev. B*, **72** (6), 064404, 2005.
- [57] Néel, L. Propriétés magnétiques des ferrites - ferrimagnetisme et antiferromagnetisme. *Annales de Physique*, **3** (2), 137–198, 1948.
- [58] Mathew, D. S., Juang, R.-S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chem. Eng. J.*, **129** (1), 51–65, 2007.
- [59] Carta, D., Casula, M., Falqui, A., Loche, D., Mountjoy, G., Sangregorio, C., *et al.* A structural and magnetic investigation of the inversion degree in ferrite nanocrystals  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). *J. Phys. Chem. C*, **113** (20), 8606–8615, 2009.
- [60] Bozorth, R., Tilden, E., Williams, A. Anisotropy and magnetostriction of some ferrites. *Phys. Rev.*, **408** (1933), 1955.
- [61] Abo, G. S., Hong, Y. K., Park, J., Lee, J., Lee, W., Choi, B. C. Definition of magnetic exchange length. *IEEE Trans. Magn.*, **49** (8), 4937–4939, 2013.
- [62] Majetich, S., Sachan, M. Magnetostatic interactions in magnetic nanoparticle assemblies: energy, time and length scales. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **39** (21), R407, 2006.
- [63] Batlle, X., Labarta, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **35** (6), R15, 2002.
- [64] Knobel, M., Socolovsky, L., Vargas, J. Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. *Rev. Mex. Fis. E*, **50** (1), 8–28, 2004.

- [65] Stoner, E. C., Wohlfarth, E. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philos. T. Roy. Soc. A*, **240** (826), 599–642, 1948.
- [66] Otero, J., Porto, M., Rivas, J., Bunde, A. Influence of the cubic anisotropy constants on the hysteresis loops of single-domain particles: A Monte Carlo study. *J. Appl. Phys.*, **85** (4), 2287–2292, 1999.
- [67] Dormann, J., Fiorani, D., Tronc, E. Magnetic relaxation in fine-particle systems. Advances in Chemical Physics vol XCVIII. New York: Wiley, 1997.
- [68] Bødker, F., Mørup, S., Linderøth, S. Surface effects in metallic iron nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, **72** (2), 282, 1994.
- [69] Tobia, D., De Biasi, E., Granada, M., Troiani, H. E., Zampieri, G., Winkler, E., *et al.* Evolution of the magnetic anisotropy with particle size in antiferromagnetic  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, **108** (10), 104303, 2010.
- [70] Salazar-Alvarez, G., Qin, J., Sepelák, V., Bergmann, I., Vasilakaki, M., Trohidou, K. N., *et al.* Cubic versus spherical magnetic nanoparticles: the role of surface anisotropy. *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (40), 13234–9, 2008.
- [71] Orna, J., Algarabel, P. A., Morellón, L., Pardo, J. A., de Teresa, J. M., López Antón, R., *et al.* Origin of the giant magnetic moment in epitaxial  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thin films. *Phys. Rev. B*, **81** (14), 1–7, 2010.
- [72] Vázquez-Vázquez, C., López-Quintela, M. a., Buján-Núñez, M. C., Rivas, J. Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.*, **13** (4), 1663–1676, 2010.
- [73] Mørup, S., Madsen, D. E., Frandsen, C., Bahl, C. R. H., Hansen, M. F. Experimental and theoretical studies of nanoparticles of antiferromagnetic materials. *J. Phys. Condens. Matter*, **19** (21), 213202, 2007.
- [74] Foerster, M., Rebled, J., Estradé, S., Sánchez, F., Peiró, F., Fontcuberta, J. Distinct magnetism in ultrathin epitaxial  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  films on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{SrTiO}_3$  single crystalline substrates. *Phys. Rev. B*, **84** (14), 1–7, 2011.
- [75] Rigato, F., Geshev, J., Skumryev, V., Fontcuberta, J. The magnetization of epitaxial nanometric  $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$  layers. *J. Appl. Phys.*, **106** (11), 113924, 2009.
- [76] Lisfi, A., Williams, C. M., Nguyen, L. T., Lodder, J. C., Coleman, A., Corcoran, H., *et al.* Reorientation of magnetic anisotropy in epitaxial cobalt ferrite thin films. *Phys. Rev. B*, **76** (5), 1–6, 2007.
- [77] Prado, Y., Daffé, N., Michel, A., Georgelin, T., Yaacoub, N., Grenèche, J.-M., *et al.* Enhancing the magnetic anisotropy of maghemite nanoparticles via the surface coordination of molecular complexes. *Nat. Commun.*, **6**, 2015.
- [78] Radu, F., Zabel, H. Magnetic Heterostructures, tomo 227 de *Springer Tracts in Modern Physics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [79] Nogués, J., Schuller, I. K. Exchange bias. *J. Magn. Magn. Mater.*, **192** (2), 203–232, 1999.

- [80] Stamps, R. Mechanisms for exchange bias. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **33** (23), R247, 2000.
- [81] Kiwi, M. Exchange bias theory. *J. Magn. Magn. Mater.*, **234** (3), 584–595, 2001.
- [82] Kohlhepp, J. T., de Jonge, W. J. M. Stabilization of metastable expanded face-centered-tetragonal manganese. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 237201, 2006.
- [83] Malozemoff, A. Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces. *Phys. Rev. B*, **35** (7), 3679, 1987.
- [84] Mauri, D., Siegmann, H., Bagus, P., Kay, E. Simple model for thin ferromagnetic films exchange coupled to an antiferromagnetic substrate. *J. Appl. Phys.*, **62** (7), 3047–3049, 1987.
- [85] Keller, J., Miltényi, P., Beschoten, B., Güntherodt, G., Nowak, U., Usadel, K.-D. Domain state model for exchange bias. ii. experiments. *Phys. Rev. B*, **66** (1), 014431, 2002.
- [86] Nowak, U., Usadel, K.-D., Keller, J., Miltényi, P., Beschoten, B., Güntherodt, G. Domain state model for exchange bias. i. theory. *Phys. Rev. B*, **66** (1), 014430, 2002.
- [87] Salazar-Alvarez, G., Sort, J., Suriñach, S., Baró, M. D., Nogués, J. Synthesis and Size-Dependent Exchange Bias in Inverted Core/Shell MnO/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (29), 9102–9108, 2007.
- [88] Berkowitz, A., Rodriguez, G., Hong, J., An, K., Hyeon, T., Agarwal, N., *et al.* Antiferromagnetic MnO nanoparticles with ferrimagnetic Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> shells: Doubly inverted core-shell system. *Phys. Rev. B*, **77** (2), 024403, 2008.
- [89] Sun, X., Huls, N. F., Sigdel, A., Sun, S. Tuning exchange bias in core/shell FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Nano Lett.*, **12** (1), 246–51, 2012.
- [90] Kavich, D., Dickerson, J., Mahajan, S., Hasan, S., Park, J.-H. Exchange bias of singly inverted FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanocrystals. *Phys. Rev. B*, **78** (17), 174414, 2008.
- [91] Liu, X., Pichon, B. P., Ulhaq, C., Lefèvre, C., Grenèche, J.-M., Bégin, D., *et al.* A Systematic Study of Exchange Coupling in Core-Shell Fe<sub>3- $\delta$</sub> O<sub>4</sub>/CoO Nanoparticles. *Chem. Mater.*, **27** (11), 4073–4081, 2015.
- [92] Iglesias, O., Labarta, A., Batlle, X. Exchange bias phenomenology and models of core/shell nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8** (6), 2761–2780, 2008.
- [93] Vasilakaki, M., Trohidou, K. N., Nogués, J. Enhanced Magnetic Properties in Antiferromagnetic-Core/Ferrimagnetic-Shell Nanoparticles. *Sci. Rep.*, **5**, 9609, 2015.
- [94] Lima, E., Vargas, J. M., Zysler, R. D., Rechenberg, H. R., Cohen, R., Arbiol, J., *et al.* Single-step chemical synthesis of ferrite hollow nanospheres. *Nanotechnology*, **20** (4), 045606, 2009.
- [95] De Biasi, E., Lima Jr, E., Vargas, J. M., Zysler, R. D., Arbiol, J., Ibarra, A., *et al.* Exchange bias in ferrite hollow nanoparticles originated by complex internal magnetic structure. *Mater. Res. Express*, **2** (10), 105001, 2015.
- [96] Khurshid, H., Lampen-Kelley, P., Iglesias, Ò., Alonso, J., Phan, M.-H., Sun, C.-J., *et al.* Spin-glass-like freezing of inner and outer surface layers in hollow  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Sci. Rep.*, **5**, 15054, 2015.



- [97] Ali, M., Adie, P., Marrows, C. H., Greig, D., Hickey, B. J., Stamps, R. L. Exchange bias using a spin glass. *Nat. Mater.*, **6** (1), 70–5, 2007.
- [98] Goto, E., Hayashi, N., Miyashita, T., Nakagawa, K. Magnetization and switching characteristics of composite thin magnetic films. *J. Appl. Phys.*, **36** (9), 2951–2958, 1965.
- [99] Fullerton, E. E., Jiang, J. S., Bader, S. D. Hard/soft magnetic heterostructures: model exchange-spring magnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, **200** (1), 392–404, 1999.
- [100] Skomski, R., Coey, J. Giant energy product in nanostructured two-phase magnets. *Phys. Rev. B*, **48** (21), 15812, 1993.
- [101] Song, Q., Zhang, Z. J. Controlled synthesis and magnetic properties of bimagnetic spinel ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanocrystals with core-shell architecture. *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (24), 10182–90, 2012.
- [102] Soares, J., Cabral, F., de Araujo, J., Machado, F. Exchange-spring behavior in nanopowders of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ - $\text{CoFe}_2$ . *Appl. Phys. Lett.*, **98** (7), 072502, 2011.
- [103] Bedanta, S., Kleemann, W. Supermagnetism. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42** (1), 013001, 2009.
- [104] Binns, C. Nanomagnetism: Fundamentals and Applications. Frontiers of Nanoscience. Elsevier Science, 2014.
- [105] Dormann, J., Bessais, L., Fiorani, D. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws. *J. Phys. C Solid State*, **21** (10), 2015, 1988.
- [106] Lok, C. Nanotechnology: Small wonders. *Nature*, **467** (7311), 18–21, 2010.
- [107] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354** (6348), 56–58, 1991.
- [108] Murray, C., Norris, D. J., Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (19), 8706–8715, 1993.
- [109] Hyeon, T., Lee, S. S., Park, J., Chung, Y., Na, H. B. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (51), 12798–801, 2001.
- [110] Sun, S., Zeng, H. Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (28), 8204–8205, 2002.
- [111] von Helmolt, R., Wecker, J., Holzapfel, B., Schultz, L., Samwer, K. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  ferromagnetic films. *Phys. Rev. Lett.*, **71** (14), 2331–2333, 1993.
- [112] Pinna, N., Niederberger, M. Surfactant-Free Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **47** (29), 5292–5304, 2008.
- [113] LaMer, V. K., Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (11), 4847–4854, 1950.
- [114] Klabunde, K. J., Richards, R. M. Nanoscale materials in chemistry. John Wiley & Sons, 2009.

- [115] Mullin, J. W. Crystallization. Butterworth-Heinemann, 2001.
- [116] Kwon, S. G., Hyeon, T. Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot-injection and heat-up methods. *Small*, **7** (19), 2685–702, 2011.
- [117] Murray, C. B., Sun, S., Gaschler, W., Doyle, H., Betley, T. a., Kagan, C. R. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices. *IBM J. Res. Dev.*, **45** (1), 47–56, 2001.
- [118] Hyeon, T., Lee, S. S., Park, J., Chung, Y., Na, H. B. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (51), 12798–801, 2001.
- [119] Soon, G. K., Hyeon, T. Colloidal chemical synthesis and formation kinetics of uniformly sized nanocrystals of metals, oxides, and chalcogenides. *Acc. Chem. Res.*, **41** (12), 1696–1709, 2008.
- [120] Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J.-G., Noh, H.-J., Kim, J.-Y., *et al.* Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nat. Mater.*, **3** (12), 891–5, 2004.
- [121] van Embden, J., Chesman, A. S. R., Jasieniak, J. J. The Heat-Up Synthesis of Colloidal Nanocrystals. *Chem. Mater.*, **27** (7), 2246–2285, 2015.
- [122] Kwon, S. G., Piao, Y., Park, J., Angappane, S., Jo, Y., Hwang, N. M., *et al.* Kinetics of monodisperse iron oxide nanocrystal formation by *heating-up* process. *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (41), 12571–12584, 2007.
- [123] Park, J., Joo, J., Kwon, S. G., Jang, Y., Hyeon, T. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **46** (25), 4630–60, 2007.
- [124] Nguyen, T.-d., Do, T.-o. Size- and Shape-Controlled Synthesis of Monodisperse Metal Oxide and Mixed Oxide Nanocrystals. *En: Nanocrystal*, cap. 2, págs. 55–84. InTech, 2011.
- [125] Zeng, H., Rice, P. M., Wang, S. X., Sun, S. Shape-Controlled Synthesis and Shape-Induced Texture of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (37), 11458–11459, 2004.
- [126] Perales-Perez, O., Sasaki, H., Kasuya, a., Jeyadevan, B., Tohji, K., Hihara, T., *et al.* Production of monodispersed particles by using effective size selection. *J. Appl. Phys.*, **91** (10 I), 6958–6960, 2002.
- [127] Gómez Roca, A. Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2009.
- [128] Vargas, J. M., Zysler, R. D. Tailoring the size in colloidal iron oxide magnetic nanoparticles. *Nanotechnology*, **16** (9), 1474–1476, 2005.
- [129] Jana, N. R., Chen, Y., Peng, X. Size- and Shape-Controlled Magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Oxide Nanocrystals via a Simple and General Approach. *Chem. Mater.*, **16** (20), 3931–3935, 2004.
- [130] Guardia, P., Pérez-Juste, J., Labarta, A., Batlle, X., Liz-Marzán, L. M. Heating rate influence on the synthesis of iron oxide nanoparticles: the case of decanoic acid. *Chem. Commun.*, **46** (33), 6108–10, 2010.

- [131] Peng, S., Sun, S. Synthesis and Characterization of Monodisperse Hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **119** (22), 4233–4236, 2007.
- [132] Mélinon, P., Begin-Colin, S., Duvail, J. L., Gauffre, F., Boime, N. H., Ledoux, G., *et al.* Engineered inorganic core/shell nanoparticles. *Phys. Rep.*, 2014.
- [133] Schmid, G. Nanoparticles: from theory to application. John Wiley & Sons, 2011.
- [134] Cozzoli, P. D., Pellegrino, T., Manna, L. Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures. *Chem. Soc. Rev.*, **35** (11), 1195–208, 2006.
- [135] Yu, H., Chen, M., Rice, P. M., Wang, S. X., White, R. L., Sun, S. Dumbbell-like Bifunctional Au- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles. *Nano Lett.*, **5** (2), 379–382, 2005.
- [136] Bodnarchuk, M. I., Kovalenko, M. V., Groiss, H., Resel, R., Reissner, M., Hesser, G., *et al.* Exchange-coupled bimagnetic wüstite/metal ferrite core/shell nanocrystals: size, shape, and compositional control. *Small*, **5** (20), 2247–52, 2009.
- [137] Klimov, V. I., Ivanov, S. A., Nanda, J., Achermann, M., Bezel, I., McGuire, J. A., *et al.* Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals. *Nature*, **447** (7143), 441–446, 2007.
- [138] Hong, R., Zhang, S., Di, G., Li, H., Zheng, Y., Ding, J., *et al.* Preparation, characterization and application of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  core/shell magnetic nanoparticles. *Mater. Res. Bull.*, **43** (8-9), 2457–2468, 2008.
- [139] Efros, A. L. Nanocrystals: Almost always bright. *Nat. Mater.*, **7** (8), 612–613, 2008.
- [140] Cho, N.-H., Cheong, T.-C., Min, J. H., Wu, J. H., Lee, S. J., Kim, D., *et al.* A multifunctional core-shell nanoparticle for dendritic cell-based cancer immunotherapy. *Nat. Nanotechnol.*, **6** (10), 675–82, 2011.
- [141] Zeng, H., Li, J., Wang, Z. L., Liu, J. P., Sun, S. Bimagnetic Core/Shell  $\text{FePt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles. *Nano Lett.*, **4** (1), 187–190, 2004.
- [142] Wang, C., Xu, C., Zeng, H., Sun, S. Recent progress in syntheses and applications of dumbbell-like nanoparticles. *Adv. Mater.*, **21** (30), 3045–3052, 2009.
- [143] Salazar-Alvarez, G., Lidbaum, H., López-Ortega, A., Estrader, M., Leifer, K., Sort, J., *et al.* Two-, three-, and four-component magnetic multilayer onion nanoparticles based on iron oxides and manganese oxides. *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (42), 16738–41, 2011.
- [144] Casavola, M., Falqui, A., García, M. Á., García-Hernández, M., Giannini, C., Cingolani, R., *et al.* Exchange-Coupled Bimagnetic Cobalt/Iron Oxide Branched Nanocrystal Heterostructures. *Nano Lett.*, **9** (1), 366–376, 2009.
- [145] Tolley, A., Condó, A. Apuntes del curso “Microscopía Electrónica de Transmisión”. Instituto Balseiro, 2014.
- [146] Williams, D. B., Carter, C. B. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. Springer, 2009.
- [147] Egerton, R. Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer Science, 2006.

- [148] Schneider, C. A., Rasband, W. S., Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat. Methods*, **9** (7), 671–675, 2012.
- [149] Rietveld, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, **2** (2), 65–71, 1969.
- [150] Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Condens. Matter.*, **192**, 55, 1993.
- [151] Klug, H. P., Alexander, L. E., *et al.* X-ray diffraction procedures. Wiley New York, 1954.
- [152] Magnetic Property Measuring System. User's Manual, 2004. Quantum Design.
- [153] Josephson, B. D. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Phys. Lett.*, **1** (7), 251–253, 1962.
- [154] Fiorillo, F. Measurement and characterization of magnetic materials. North-Holland, 2004.
- [155] Dinesh, M. Introduction to AC susceptibility. Quantum Design, 2011.
- [156] Bailey, P., Bailey, C. Química orgánica: conceptos y aplicaciones. Pearson Educación, 1998.
- [157] Kumar, C. S. UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization. Springer, 2013.
- [158] Estrader, M., López-Ortega, A., Estradé, S., Golosovsky, I. V., Salazar-Alvarez, G., Vasilakaki, M., *et al.* Robust antiferromagnetic coupling in hard-soft bi-magnetic core/shell nanoparticles. *Nat. Commun.*, **4**, 2960, 2013.
- [159] Quesada, A., Granados-Mirallas, C., López-Ortega, A., Erokhin, S., Lottini, E., Pedrosa, J., *et al.* Energy Product Enhancement in Imperfectly Exchange-Coupled Nanocomposite Magnets. *Adv. Electron. Mater.*, 2016.
- [160] Wang, H., Si, H., Zhao, H., Du, Z., Li, L. S. Shape-controlled synthesis of cobalt oxide nanocrystals using cobalt acetylacetonate. *Mater. Lett.*, **64** (3), 408–410, 2010.
- [161] Chen, Z., Xu, A., Zhang, Y., Gu, N. Preparation of NiO and CoO nanoparticles using  $M^{2+}$ -oleate ( $M=Ni, Co$ ) as precursor. *Curr. Appl. Phys.*, **10** (3), 967–970, 2010.
- [162] Moumen, N., Pileni, M. P. Control of the Size of Cobalt Ferrite Magnetic Fluid. *J. Phys. Chem.*, **100** (5), 1867–1873, 1996.
- [163] Peddis, D., Orrù, F., Ardu, A., Cannas, C., Musinu, A., Piccaluga, G. Interparticle Interactions and Magnetic Anisotropy in Cobalt Ferrite Nanoparticles: Influence of Molecular Coating. *Chem. Mater.*, **24** (6), 1062–1071, 2012.
- [164] Sun, S., Zeng, H., Robinson, D. B., Raoux, S., Rice, P. M., Wang, S. X., *et al.* Monodisperse  $MFe_2O_4$  ( $M = Fe, Co, Mn$ ) nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (1), 273–9, 2004.
- [165] López-Ortega, A., Lottini, E., Fernandez, C., Sangregorio, C. Exploring the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoparticles for the development of a rare-earth-free permanent magnet. *Chem. Mater.*, **27** (11), 4048–4056, 2015.

- [166] Chinnasamy, C. N., Jeyadevan, B., Shinoda, K., Tohji, K., Djayaprawira, D. J., Takahashi, M., *et al.* Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, **83** (14), 2862, 2003.
- [167] Fulcomer, E., Charap, S. Thermal fluctuation aftereffect model for some systems with ferromagnetic-antiferromagnetic coupling. *J. Appl. Phys.*, **43** (10), 4190–4199, 1972.
- [168] Seu, K., Huang, H., Lesoine, J. F., Showman, H. D., Egelhoff, W. F., Gan, L., *et al.* Co layer thickness dependence of exchange biasing for  $\text{IrMn/Co}$  and  $\text{FeMn/Co}$ . *J. Appl. Phys.*, **93** (10), 6611, 2003.
- [169] Peddis, D., Cannas, C., Musinu, A., Ardu, A., Orrú, F., Fiorani, D., *et al.* Beyond the Effect of Particle Size: Influence of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticle Arrangements on Magnetic Properties. *Chem. Mater.*, **25** (10), 2005–2013, 2013.
- [170] Schrefl, T., Fidler, J., Kronmüller, H. Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets. *Phys. Rev. B*, **49** (9), 1994.
- [171] Sort, J., Nogués, J., Suriñach, S., Muñoz, J. S., Baró, M. D., Chappel, E., *et al.* Coercivity and squareness enhancement in ball-milled hard magnetic–antiferromagnetic composites. *Appl. Phys. Lett.*, **79** (8), 1142, 2001.
- [172] Du, H. F., Du, A. Effect of exchange and dipolar interactions on the hysteresis of magnetic nanoparticle systems. *Phys. Status Solidi (b)*, **244** (4), 1401–1408, 2007.
- [173] Lavorato, G. C., Lima Jr, E., Tobia, D., Fiorani, D., Troiani, H. E., Zysler, R. D., *et al.* Size effects in bimagnetic  $\text{CoO/CoFe}_2\text{O}_4$  core/shell nanoparticles. *Nanotechnology*, **25** (35), 355704, 2014.
- [174] Zhang, L., Xue, D. Preparation and magnetic properties of pure  $\text{CoO}$  nanoparticles. *J. Mater. Sci. Lett.*, **21** (24), 1931–1933, 2002.
- [175] Verelst, M., Ely, T. O., Amiens, C., Snoeck, E., Lecante, P., Mosset, A., *et al.* Synthesis and Characterization of  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , and Mixed  $\text{Co/CoO}$  Nanoparticules. *Chem. Mater.*, **11** (10), 2702–2708, 1999.
- [176] Juhin, A., López-Ortega, A., Sikora, M., Carvallo, C., Estrader, M., Estradé, S., *et al.* Direct evidence for an interdiffused intermediate layer in bi-magnetic core-shell nanoparticles. *Nanoscale*, **6** (20), 11911–20, 2014.
- [177] Yalcin, A. O., de Nijs, B., Fan, Z., Tichelaar, F. D., Vanmaekelbergh, D., van Blaaderen, A., *et al.* Core-shell reconfiguration through thermal annealing in  $\text{Fe}_x\text{O/CoFe}_2\text{O}_4$  ordered 2D nanocrystal arrays. *Nanotechnology*, **25** (5), 055601, 2014.
- [178] Pichon, B. P., Gerber, O., Lefevre, C., Florea, I., Fleutot, S., Baaziz, W., *et al.* Microstructural and Magnetic Investigations of Wüstite-Spinel Core-Shell Cubic-Shaped Nanoparticles. *Chem. Mater.*, **23** (11), 2886–2900, 2011.
- [179] Vestal, C. R., Song, Q., Zhang, Z. J. Effects of Interparticle Interactions upon the Magnetic Properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, **108** (47), 18222–18227, 2004.

- [180] Torres, T. E., Roca, A. G., Morales, M. P., Ibarra, A., Marquina, C., Ibarra, M. R., *et al.* Magnetic properties and energy absorption of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles for magnetic hyperthermia. *J. Phys. Conf. Ser.*, **200** (7), 072101, 2010.
- [181] Pianciola, B. N., Lima, E., Troiani, H. E., Nagamine, L. C. C. M., Cohen, R., Zysler, R. D. Size and surface effects in the magnetic order of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, **377**, 44–51, 2015.
- [182] Nadeem, K., Shahid, M., Mumtaz, M. Competing crystallite size and zinc concentration in silica coated cobalt ferrite nanoparticles. *Prog. Nat. Sci.*, **24** (3), 199–204, 2014.
- [183] Horng, L., Chern, G., Chen, M., Kang, P., Lee, D. Magnetic anisotropic properties in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ferrite epitaxy thin films. *J. Magn. Magn. Mater.*, **270** (3), 389–396, 2004.
- [184] Chantrell, R. W., El-Hilo, M., O'Grady, K. Spin-glass behavior in a fine particle system. *IEEE Trans. Magn.*, **27** (4), 3570–3578, 1991.
- [185] Nunes, W., Folly, W., Sinnecker, J., Novak, M. Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems. *Phys. Rev. B*, **70** (1), 014419, 2004.
- [186] Dormann, J., Fiorani, D., El Yamani, M. Field dependence of the blocking temperature in the superparamagnetic model: H2/3 coincidence. *Phys. Lett. A*, **120** (2), 95–99, 1987.
- [187] El-Hilo, M., O'Grady, K., Chantrell, R. Susceptibility phenomena in a fine particle system. I. Concentration dependence of the peak. *J. Magn. Magn. Mater.*, **114**, 295–306, 1992.
- [188] Peddis, D., Rinaldi, D., Ennas, G., Scano, a., Agostinelli, E., Fiorani, D. Superparamagnetic blocking and superspin-glass freezing in ultra small  $\delta\text{-(Fe}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{)OOH}$  particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (9), 3162, 2012.
- [189] Chantrell, R., Popplewell, J., Charles, S. Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids. *IEEE Trans. Magn.*, **14** (5), 975–977, 1978.
- [190] Kodama, R. Magnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 359–372, 1999.
- [191] Hendriksen, P. V., Linderroth, S., Lindgard, P. a. Magnetic properties of Heisenberg clusters. *J. Phys. Condens. Matter*, **5**, 5675–5684, 1993.
- [192] McDannald, A., Staruch, M., Jain, M. Surface contributions to the alternating current and direct current magnetic properties of oleic acid coated  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, **112** (12), 123916, 2012.
- [193] Shenker, H. Magnetic Anisotropy of Cobalt Ferrite ( $\text{Co}_{1.01}\text{Fe}_{2.00}\text{O}_{3.62}$ ) and Nickel Cobalt Ferrite ( $\text{Ni}_{0.72}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.08}\text{Fe}_{2.00}\text{O}_{4.00}$ ). *Phys. Rev.*, **107** (5), 1246–1249, 1957.
- [194] Kneller, E. F., Luborsky, F. E. Particle size dependence of coercivity and remanence of single-domain particles. *J. Appl. Phys.*, **34** (3), 656–658, 1963.
- [195] Curiale, J., Sánchez, R., Troiani, H., Ramos, C., Pastoriza, H., Leyva, A., *et al.* Magnetism of manganite nanotubes constituted by assembled nanoparticles. *Phys. Rev. B*, **75** (22), 224410, 2007.

- [196] O'Grady, K., El-Hilo, M., Chantrell, R. The characterisation of interaction effects in fine particle systems. *IEEE Trans. Magn.*, **29** (6), 2608–2613, 1993.
- [197] Laureti, S., Varvaro, G., Testa, A. M., Fiorani, D., Agostinelli, E., Piccaluga, G., *et al.* Magnetic interactions in silica coated nanoporous assemblies of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles with cubic magnetic anisotropy. *Nanotechnology*, **21** (31), 315701, 2010.
- [198] Kelly, P., O'Grady, K., Mayo, P., Chantrell, R. Switching mechanisms in cobalt-phosphorus thin films. *IEEE Trans. Magn.*, **25** (5), 3881–3883, 1989.
- [199] Street, R., Woolley, J. C. A Study of Magnetic Viscosity. *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, **62** (9), 562–572, 1949.
- [200] Chantrell, R. Magnetic viscosity of recording media. *J. Magn. Magn. Mater.*, **95**, 365–378, 1991.
- [201] Antonel, P., Negri, R., Leyva, A., Jorge, G. Anisotropy and relaxation processes of uniaxially oriented  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles dispersed in PDMS. *Phys. B Condens. Matter*, **407** (16), 3165–3167, 2012.
- [202] Butera, A., Weston, J. L., Barnard, J. A. Activation volumes and interparticle interaction effects in nanostructured Fe networks. *J. Appl. Phys.*, **81** (11), 7432, 1997.
- [203] Bertotti, G. Hysteresis in Magnetism: For Physicists, Materials Scientists, and Engineers. Academic Press, 1998.
- [204] Néel, L. Théorie du traînage magnétique des substances massives dans le domaine de Rayleigh. *J. Phys. le Radium*, **11** (2), 49–61, 1950.
- [205] O'Grady, K., Laidler, H. The limits to magnetic recording - media considerations. *J. Magn. Magn. Mater.*, **200** (1), 616–633, 1999.
- [206] Patel, V., EL-Hilo, M., O'Grady, K., Chantrell, R. Nucleation fields in an exchange spring hard magnet. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **26**, 1453–1458, 1993.
- [207] Skomski, R. Nanomagnetism. *J. Phys. Condens. Matter*, **15** (20), R841–R896, 2003.
- [208] Skomski, R., Sellmyer, D. J. Cooperative magnetism and the Preisach model. *J. Appl. Phys.*, **89** (11 II), 7263–7265, 2001.
- [209] Cannas, C., Musinu, A., Piccaluga, G., Fiorani, D., Peddis, D., Rasmussen, H. K., *et al.* Magnetic properties of cobalt ferrite-silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique. *J. Chem. Phys.*, **125** (16), 164714, 2006.
- [210] Zeng, H., Skomski, R., Menon, L., Liu, Y., Bandyopadhyay, S., Sellmyer, D. Structure and magnetic properties of ferromagnetic nanowires in self-assembled arrays. *Phys. Rev. B*, **65** (13), 1–8, 2002.
- [211] Winkler, E., Zysler, R., Fiorani, D. Surface and magnetic interaction effects in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles. *Phys. Rev. B*, **70** (17), 174406, 2004.
- [212] Kools, J. Exchange-biased spin-valves for magnetic storage. *IEEE Trans. Magn.*, **32** (4), 3165–3184, 1996.

- [213] Parkin, S., Jiang, X., Kaiser, C., Panchula, A., Roche, K., Samant, M. Magnetically engineered spintronic sensors and memory. *Proc. IEEE*, **91** (5), 661–680, 2003.
- [214] Winkler, E., Zysler, R. D., Vasquez Mansilla, M., Fiorani, D., Rinaldi, D., Vasilakaki, M., *et al.* Surface spin-glass freezing in interacting core-shell NiO nanoparticles. *Nanotechnology*, **19** (18), 185702, 2008.
- [215] Rodríguez Torres, C. E., Pasquevich, G. A., Zélis, P. M., Golmar, F., Heluani, S. P., Nayak, S. K., *et al.* Oxygen-vacancy-induced local ferromagnetism as a driving mechanism in enhancing the magnetic response of ferrites. *Phys. Rev. B*, **89** (10), 1–7, 2014.
- [216] Yao, C., Zeng, Q., Goya, G. F., Torres, T., Liu, J., Wu, H., *et al.* ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals: Synthesis and Magnetic Properties. *J. Phys. Chem. C*, **111** (33), 12274–12278, 2007.
- [217] Lima, E., De Biasi, E., Mansilla, M. V., Saleta, M. E., Effenberg, F., Rossi, L. M., *et al.* Surface effects in the magnetic properties of crystalline 3 nm ferrite nanoparticles chemically synthesized. *J. Appl. Phys.*, **108** (10), 103919, 2010.
- [218] Shtrikman, S., Wohlfarth, E. P. The theory of the Vogel-Fulcher law of spin glasses. *Phys. Lett.*, **85** (8), 467, 1981.
- [219] Binder, K., Young, A. P. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 801, 1986.
- [220] Hansen, M. F., Jönsson, P. E., Nordblad, P., Svedlindh, P. Critical dynamics of an interacting magnetic nanoparticle system. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14** (19), 4901, 2002.
- [221] Kleemann, W., Petravic, O., Binek, C., Kakazei, G. N., Pogorelov, Y. G., Sousa, J. B., *et al.* Interacting ferromagnetic nanoparticles in discontinuous Co<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayers. *Phys. Rev. B*, **63** (13), 134423, 2001.
- [222] Djurberg, C., Svedlindh, P., Nordblad, P., Hansen, M. F., Bodker, F., Morup, S. Dynamics of an Interacting Particle System: Evidence of Critical Slowing Down. *Phys. Rev. Lett.*, **79** (25), 5154–5157, 1997.
- [223] Chandra, S., Khurshid, H., Li, W., Hadjipanayis, G. C., Phan, M. H., Srikanth, H. Spin dynamics and criteria for onset of exchange bias in superspin glass Fe- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, **86** (1), 014426, 2012.
- [224] Rinaldi-Montes, N., Gorria, P., Martínez-Blanco, D., Fuertes, A., Barquín, L. F., Puente-Orench, I., *et al.* Scrutinizing the role of size reduction on the exchange bias and dynamic magnetic behavior in NiO nanoparticles. *Nanotechnology*, **26** (30), 305705, 2015.
- [225] Maaz, K., Karim, S., Kim, G.-H. Effect of particle size on the magnetic properties of Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x~0.3) nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.*, **549**, 67–71, 2012.
- [226] Orlando, T., Albino, M., Orsini, F., Innocenti, C., Basini, M., Arosio, P., *et al.* On the magnetic anisotropy and nuclear relaxivity effects of co and ni doping in iron oxide nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, **119** (13), 134301, 2016.



- [227] Kubickova, S., Vejpravova, J., Holec, P., Niznansky, D. Correlation of crystal structure and magnetic properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposites. *J. Magn. Magn. Mater.*, **334**, 102–106, 2013.
- [228] Abdallah, H. M., Moyo, T., Ngema, N. The effect of temperature on the structure and magnetic properties of  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel nanoferrite. *J. Magn. Magn. Mater.*, **394**, 223, 2015.
- [229] Zysler, R. D., Fiorani, D., Testa, A. M. Investigation of magnetic properties of interacting  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, **224** (1), 5–11, 2001.
- [230] Wang, L., Vu, K., Navrotsky, A., Stevens, R., Woodfield, B. F., Boerio-Goates, J. Calorimetric study: surface energetics and the magnetic transition in nanocrystalline  $\text{CoO}$ . *Chem. Mater.*, **16** (25), 5394–5400, 2004.
- [231] Van der Zaag, P., Ijiri, Y., Borchers, J. A., Feiner, L., Wolf, R., Gaines, J., *et al.* Difference between blocking and Néel temperatures in the exchange biased  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$  system. *Phys. Rev. Lett.*, **84** (26), 6102, 2000.
- [232] Estradé, S., Yedra, L., López-Ortega, A., Estrader, M., Salazar-Alvarez, G., Baró, M., *et al.* Distinguishing the core from the shell in  $\text{MnO}_x/\text{MnO}_y$  and  $\text{FeO}_x/\text{MnO}_x$  core/Shell nanoparticles through quantitative electron energy loss spectroscopy (EELS) analysis. *Micron*, **43** (1), 30–36, 2012.
- [233] Skoropata, E., Desautels, R., Chi, C.-C., Ouyang, H., Freeland, J., van Lierop, J. Magnetism of iron oxide based core-shell nanoparticles from interface mixing with enhanced spin-orbit coupling. *Phys. Rev. B*, **89** (2), 024410, 2014.
- [234] Hiroi, K., Komatsu, K., Sato, T. Superspin glass originating from dipolar interaction with controlled interparticle distance among  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles with silica shells. *Phys. Rev. B*, **83** (22), 224423, 2011.
- [235] Arulmurugan, R., Vaidyanathan, G., Sendhilnathan, S., Jeyadevan, B. Thermomagnetic properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0.1-0.5$ ) nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, **303**, 131–137, 2006.
- [236] Kumar, S., Singh, V., Aggarwal, S., Mandal, U. K., Kotnala, R. Monodisperse Co, Zn-Ferrite nanocrystals: Controlled synthesis, characterization and magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater.*, **324** (22), 3683–3689, 2012.
- [237] Huang, H., Zhang, Y., Huang, Z., Kou, Z., Yuan, X., Ren, Z., *et al.* Magnetic behaviors of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nano-particles. *J. Appl. Phys.*, **117** (17), 17E711, 2015.
- [238] Gözüak, F., Köseoglu, Y., Baykal, a., Kavas, H. Synthesis and characterization of  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route. *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**, 2170–2177, 2009.
- [239] Ohldag, H., Scholl, a., Nolting, F., Arenholz, E., Maat, S., Young, a. T., *et al.* Correlation between exchange bias and pinned interfacial spins. *Phys. Rev. Lett.*, **91** (1), 017203, 2003.
- [240] Sellmyer, D. J., Balamurugan, B., Das, B., Mukherjee, P., Skomski, R., Hadjipanayis, G. Novel structures and physics of nanomagnets. *J. Appl. Phys.*, **117** (17), 172609, 2015.

- [241] Lüders, U., Barthélémy, A., Bibes, M., Bouzehouane, K., Fusil, S., Jacquet, E., *et al.* NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: A Versatile Spinel Material Brings New Opportunities for Spintronics. *Adv. Mater.*, **18** (13), 1733–1736, 2006.
- [242] Ramos, A. V., Guittet, M.-J., Moussy, J.-B., Mattana, R., Deranlot, C., Petroff, F., *et al.* Room temperature spin filtering in epitaxial cobalt-ferrite tunnel barriers. *Appl. Phys. Lett.*, **91** (12), 122107, 2007.
- [243] Gu, J. Y., Burgess, J., You, C. Y. Temperature dependence of magnetization reversal processes in exchange-spring magnets. *J. Appl. Phys.*, **107** (10), 0–5, 2010.
- [244] Suzuki, Y., van Dover, R. B., Gyorgy, E. M., Phillips, J. M., Felder, R. J. Exchange coupling in single-crystalline spinel-structure (Mn,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bilayers. *Phys. Rev. B*, **53** (21), 14016–14019, 1996.
- [245] Chapline, M. G., Wang, S. X. Pulsed laser deposition grown CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bilayers and their tunneling characteristics. *J. Appl. Phys.*, **97** (10), 123901, 2005.
- [246] Kleint, C. A., Krause, M. K., Höhne, R., Walter, T., Semmelhack, H. C., Lorenz, M., *et al.* Exchange anisotropy in epitaxial Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>x</sub>Fe<sub>3–x</sub>O<sub>4</sub> bilayers grown by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, **84** (9), 5097, 1998.
- [247] Ramos, A. V., Matzen, S., Moussy, J. B., Ott, F., Viret, M. Artificial antiphase boundary at the interface of ferrimagnetic spinel bilayers. *Phys. Rev. B*, **79** (1), 1–8, 2009.
- [248] Chrisey, D. B., Hubler, G. K. Pulsed laser deposition of thin films. Wiley New York, 1994.
- [249] De Teresa, J. M., Fernández-Pacheco, A., Morellon, L., Orna, J., Pardo, J. A., Serrate, D., *et al.* Magnetotransport properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films for applications in spin electronics. *Microelectron. Eng.*, **84** (5-8), 1660–1664, 2007.
- [250] Yasaka, M. X-ray thin film measurement techniques. *The Rigaku Journal*, **26**, 2, 2010.
- [251] Birkholz, M. Thin film analysis by X-ray scattering. John Wiley & Sons, 2006.
- [252] Hu, G., Choi, J., Eom, C., Harris, V., Suzuki, Y. Structural tuning of the magnetic behavior in spinel-structure ferrite thin films. *Phys. Rev. B*, **62** (2), R779, 2000.
- [253] Yin, J., Ding, J., Liu, B., Yi, J., Miao, X., Chen, J. Magnetic anisotropy and high coercivity of epitaxial Co-ferrite films prepared by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, **101** (9), 2007.
- [254] Ma, J., Mazumdar, D., Kim, G., Sato, H., Bao, N., Gupta, A. A robust approach for the growth of epitaxial spinel ferrite films. *J. Appl. Phys.*, **118** (6), 063917, 2010.
- [255] Moyer, J. A., Gao, R., Schiffer, P., Martin, L. W. Epitaxial growth of highly-crystalline spinel ferrite thin films on perovskite substrates for all-oxide devices. *Sci. Rep.*, **5**, 10363, 2015.
- [256] Liu, X. H., Rata, A. D., Chang, C. F., Komarek, A. C., Tjeng, L. H. Verwey transition in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films: Influence of oxygen stoichiometry and substrate-induced microstructure. *Phys. Rev. B*, **90** (12), 125142, 2014.

- [257] Luysberg, M., Sofin, R. G. S., Arora, S. K., Shvets, I. V. Strain relaxation in  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  heterostructures: Mechanism for formation of antiphase boundaries in an epitaxial system with identical symmetries of film and substrate. *Phys. Rev. B*, **80** (2), 1–6, 2009.
- [258] Tsao, J. Y. Materials fundamentals of molecular beam epitaxy. Academic Press, 2012.
- [259] Fritsch, D., Ederer, C. Epitaxial strain effects in the spinel ferrites  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  from first principles. *Phys. Rev. B*, **82**, 104117, 2010.
- [260] Foerster, M., Iliev, M., Dix, N., Martí, X., Barchuk, M., Sánchez, F., *et al.* The Poisson Ratio in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Spinel Thin Films. *Adv. Funct. Mater.*, **22** (20), 4344–4351, 2012.
- [261] Ziese, M. Are magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) films on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  auxetic?, 2011. ArXiv:1103.3666.
- [262] Ramos, A., Moussy, J.-B., Guittet, M.-J., Gautier-Soyer, M., Gatel, C., Bayle-Guillemaud, P., *et al.* Influence of a metallic or oxide top layer in epitaxial magnetic bilayers containing  $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$  tunnel barriers. *Phys. Rev. B*, **75** (22), 224421, 2007.
- [263] Verwey, E. Electronic conduction of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and its transition point at low temperatures. *Nature*, **144** (3642), 327–328, 1939.
- [264] García, J., Subías, G. The verwey transition—a new perspective. *J. Phys: Condens. Matter*, **16** (7), R145, 2004.
- [265] Senn, M. S., Wright, J. P., Attfield, J. P. Charge order and three-site distortions in the Verwey structure of magnetite. *Nature*, **481** (7380), 173–176, 2012.
- [266] Moussy, J.-B., Gota, S., Bataille, A., Guittet, M.-J., Gautier-Soyer, M., Delille, F., *et al.* Thickness dependence of anomalous magnetic behavior in epitaxial  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (111) thin films: Effect of density of antiphase boundaries. *Phys. Rev. B*, **70** (17), 174448, 2004.
- [267] Eerenstein, W., Palstra, T., Hibma, T., Celotto, S. Origin of the increased resistivity in epitaxial  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  films. *Phys. Rev. B*, **66** (20), 3–6, 2002.
- [268] Yan, S.-S., Barnard, J., Xu, F.-T., Weston, J., Zangari, G. Critical dimension of the transition from single switching to an exchange spring process in hard/soft exchange-coupled bilayers. *Phys. Rev. B*, **64** (18), 1–6, 2001.
- [269] Yan, S.-S., Elkawni, M., Li, D. S., Garmestani, H., Liu, J. P., Weston, J. L., *et al.* Soft/hard exchange-coupled layered structures with modulated exchange coupling. *J. Appl. Phys.*, **94** (7), 4535–4538, 2003.
- [270] Bibes, M., Barthelémy, A. Oxide spintronics. *IEEE Trans. El. Dev.*, **54** (5), 1003–1023, 2007.
- [271] Henriksen, A. D., Rizzi, G., Østerberg, F. W., Hansen, M. F. Optimization of magnetoresistive sensor current for on-chip magnetic bead detection using the sensor self-field. *J. Magn. Magn. Mater.*, **380**, 209–214, 2015.
- [272] Revia, R. A., Zhang, M. Magnetite nanoparticles for cancer diagnosis, treatment, and treatment monitoring: recent advances. *Mater. Today*, **19** (3), 157–168, 2016.
- [273] Michalet, X., Pinaud, F. F. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. *Science*, **307** (538), 538–545, 2005.

- [274] Krishnan, K. M. Biomedical nanomagnetism: a spin through possibilities in imaging, diagnostics, and therapy. *IEEE Trans. Magn.*, **46** (7), 2523–2558, 2010.
- [275] Yoo, D., Lee, J.-H., Shin, T.-H., Cheon, J. Theranostic magnetic nanoparticles. *Acc. Chem. Res.*, **44** (10), 863–874, 2011.
- [276] Xiong, H.-M. Photoluminescent ZnO nanoparticles modified by polymers. *J. Mater. Chem.*, **20** (21), 4251–4262, 2010.
- [277] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, **98** (4), 041301, 2005.
- [278] Liu, H., Wu, J., Min, J. H., Zhang, X., Kim, Y. K. Tunable synthesis and multifunctionalities of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO hybrid core-shell nanocrystals. *Mater. Res. Bull.*, **48** (2), 2013.
- [279] Wan, J., Li, H., Chen, K. Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO core-shell structured nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.*, **114** (1), 30–32, 2009.
- [280] Chiu, W., Khiew, P., Cloke, M., Isa, D., Lim, H., Tan, T., *et al.* Heterogeneous seeded growth: synthesis and characterization of bifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO core/shell nanocrystals. *J. Phys. Chem. C*, **114** (18), 8212–8218, 2010.
- [281] Huang, X., Lu, J., Yue, D., Fan, Y., Yi, C., Wang, X., *et al.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO core-shell nanocomposites for efficient and repetitive removal of low density lipoprotein in plasma and on blood vessel. *Nanotechnology*, **26** (12), 125101, 2015.
- [282] Mojica Piscioti, M. Desarrollo de nanopartículas para su aplicación en el tratamiento médico: hipertermia. Tesis doctoral, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, 2015.
- [283] Kozissnik, B., Bohorquez, A. C., Dobson, J., Rinaldi, C. Magnetic fluid hyperthermia: Advances, challenges, and opportunity. *Int. J. Hyperther.*, **29** (8), 706–714, 2013.
- [284] Hofmann, A., Thierbach, S., Semisch, A., Hartwig, A., Taupitz, M., Rühl, E., *et al.* Highly monodisperse water-dispersable iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *J. Mater. Chem.*, **20** (36), 7842–7853, 2010.
- [285] Grüttner, C., Müller, K., Teller, J., Westphal, F. Synthesis and functionalisation of magnetic nanoparticles for hyperthermia applications. *Int. J. Hyperther.*, **29** (8), 777–789, 2013.
- [286] Wood, A., Giersig, M., Hilgendorff, M., Vilas-Campos, A., Liz-Marzán, L. M., Mulvaney, P. Size Effects in ZnO: The Cluster to Quantum Dot Transition. *Aust. J. Chem.*, **56** (10), 1051, 2003.
- [287] Sheetz, R. M., Ponomareva, I., Richter, E., Andriotis, A. N., Menon, M. Defect-induced optical absorption in the visible range in ZnO nanowires. *Phys. Rev. B*, **80** (19), 195314, 2009.
- [288] Borgohain, C., Senapati, K. K., Sarma, K., Phukan, P. A facile synthesis of nanocrystalline CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> embedded one-dimensional ZnO hetero-structure and its use in photocatalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **363**, 495–500, 2012.
- [289] Schmidt-Mende, L., MacManus-Driscoll, J. L. ZnO-nanostructures, defects, and devices. *Mater. today*, **10** (5), 40–48, 2007.

- [290] Fu, R., Wang, W., Han, R., Chen, K. Preparation and characterization of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO composite particles. *Mater. Lett.*, **62** (25), 4066–4068, 2008.
- [291] Lima Jr, E., De Biasi, E., Zysler, R. D., Mansilla, M. V., Mojica-Pisciotti, M. L., Torres, T. E., *et al.* Relaxation time diagram for identifying heat generation mechanisms in magnetic fluid hyperthermia. *J. Nanopart. Res.*, **16** (12), 1–11, 2014.
- [292] Martinez-Boubeta, C., Simeonidis, K., Serantes, D., Conde-Leborán, I., Kazakis, I., Stefanou, G., *et al.* Adjustable Hyperthermia Response of Self-Assembled Ferromagnetic Fe-MgO Core-Shell Nanoparticles by Tuning Dipole-Dipole Interactions. *Adv. Funct. Mater.*, **22** (17), 3737–3744, 2012.
- [293] Torres Molina, T. Power absorption mechanisms in high-anisotropy CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2015.
- [294] Xiong, H.-M., Xu, Y., Ren, Q.-G., Xia, Y.-Y. Stable aqueous ZnO@polymer core-shell nanoparticles with tunable photoluminescence and their application in cell imaging. *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (24), 7522–7523, 2008.
- [295] Alocilja, E. C., Cloutier, B. C., Anderson, M. J. Extraction and detection of pathogens using carbohydrate-functionalized biosensors, 2012. US Patent App. 13/598,160.
- [296] Yan, H., Sung, B., Kim, M.-H., Kim, C. A novel strategy for functionalizable photoluminescent magnetic nanoparticles. *Mater. Res. Express*, **1** (4), 045032, 2014.
- [297] Burns, A., Ow, H., Wiesner, U. Fluorescent core-shell silica nanoparticles: towards “lab on a particle” architectures for nanobiotechnology. *Chem. Soc. Rev.*, **35** (11), 1028–1042, 2006.
- [298] Milos, M., Raemy, X. C., Dorier, J.-L. Thermoluminescent composite particle and marking comprising same, 2014. US Patent App. 14/577,390.
- [299] Brites, C. D. S., Lima, P. P., Silva, N. J. O., Millán, A., Amaral, V. S., Palacio, F., *et al.* Lanthanide-based luminescent molecular thermometers. *New J. Chem.*, **35** (6), 1177, 2011.
- [300] Zhang, H., Huang, H., He, S., Zeng, H., Pralle, A. Monodisperse magnetofluorescent nanoplatforms for local heating and temperature sensing. *Nanoscale*, **6** (22), 13463–13469, 2014.



# Índice de símbolos

$a$	Parámetro de red
AFM	Antiferromagnético, Antiferromagneto
$B$	Inducción magnética
BF	<i>Bright-field</i> , Campo claro
CFO	Ferrita de Co, $\text{CoFe}_2\text{O}_4$
$D$	Diámetro
DF	<i>Dark-field</i> , Campo oscuro
$\langle D_{NP} \rangle$	Diámetro medio de las nanopartículas
DCD	Desmagnetización DC
DM	Diamagnético, Diamagneto
DRX	Difracción de rayos X
EB	<i>Exchange-bias</i>
$f$	Frecuencia
FC	Enfriado con campo
FM	Ferromagnético, Ferromagneto
FiM	Ferrimagnético, Ferrimagneto
FFT	Transformada de Fourier rápida
$H$	Campo magnético
$H_C$	Campo coercitivo, Coercitividad
$H_{EB}$	Campo de <i>exchange-bias</i>
$H_{INT}$	Campo de interacciones
$H_N$	Campo de nucleación
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
$H_{SW}$	Campo de reversión
ICDD	Centro Internacional de datos de difracción
IRM	Magnetización isoremanente
JCPDS	Comité conjunto de estándares de difracción de polvos
$k_B$	Constante de Boltzmann
$l_{EX}$	Longitud de intercambio
MAO	Aluminato de Mg, Espinela, $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

$M$	Magnetización
$M_R$	Magnetización remanente
$M_S$	Magnetización de saturación
NCFO	Ferrita de Ni-Co
NFO	Ferrita de Ni
PLD	Deposición por láser pulsado
RSM	Maapeo de espacio recíproco
RX	Rayos X
$S$	Viscosidad magnética
SQUID	Dispositivo superconductor de interferencia cuántica
$T_B$	Temperatura de bloqueo
$T_C$	Temperatura de Curie
$T_N$	Temperatura de Néel
$\langle T_B \rangle$	Temperatura de bloqueo media
T	Temperatura
TEM	Microscopía electrónica de transmisión, Microscopio electrónico de transmisión
TRM	Magnetización termo-remanente
$V_{ACT}$	Volumen de activación
VSM	Magnetómetro de muestra vibrante
XRR	Reflectometría de rayos X
ZCFO	Ferrita de Zn-Co
ZFC	Enfriado sin campo
ZFO	Ferrita de Zn, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$
$\Delta E$	Barrera de energía
$\sigma_{NP}$	Desvío estándar
$\chi$	Susceptibilidad magnética
$\chi'$	Susceptibilidad magnética real (en fase)
$\chi''$	Susceptibilidad magnética imaginaria (fuera de fase)
$\nu$	Coficiente de Poisson
$\tau$	Tiempo de relajación



# Publicaciones asociadas

- Lavorato, G. C., Lima Jr, E., Tobia, D., Fiorani, D., Troiani, H. E., Zysler, R. D., Winkler, E. L. *Size effects in bimagnetic CoO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core/shell nanoparticles*. **Nanotechnology**, 25(35), 355704, 2014.
  - Publicación destacada por el portal de noticias **NanotechWeb**:  
Lavorato, G. C. et al. *Tuning the magnetic properties of bimagnetic core/shell nanoparticles*. **Nanotech Web**,  
<http://nanotechweb.org/cws/article/lab/58215>, 2014.
- Lavorato, G. C., Lima, E., Troiani, H. E., Zysler, R. D., Winkler, E. L. *Exchange-coupling in thermal annealed bimagnetic core/shell nanoparticles*. **Journal of Alloys and Compounds**, 633, 333-337, 2015.
- Lavorato, G. C., Peddis, D., Lima Jr, E., Troiani, H. E., Agostinelli, E., Fiorani, D., Zysler, R. D., Winkler, E. L. *Magnetic interactions and energy barrier enhancement in core/shell bimagnetic nanoparticles*. **The Journal of Physical Chemistry C**, 119(27), 15755-15762, 2015.
- Lavorato, G. C., Troiani, H., Lima, E., Zysler, R., Winkler E. *Caracterización de nanopartículas core/shell bimagnéticas mediante microscopía electrónica de transmisión*. **Acta Microscopica**, 25(SuppA), 2016.
- Lavorato, G., Winkler, E., Rivas-Murias, B., Rivadulla, F. Thickness dependence of exchange coupling in epitaxial Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> soft/hard magnetic bilayers. **Physical Review B**, 94(5), 054405, 2016.
- Lavorato, G., Winkler, E., Ghirri, A., Lima Jr, E., Peddis, D., Troiani, H., Fiorani, D., Agostinelli, E., Rinaldi, D., Zysler, R. *Exchange bias and surface effects in bimagnetic CoO-core/Co<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-shell nanoparticles*. **Physical Review B**, 94(5), 054432, 2016.



# Agradecimientos

A Elin Winkler, mi directora. Porque llegué a Bariloche sin conocerla y pronto me di cuenta que había tenido mucha suerte en haber aterrizado donde aterricé. Por enseñarme que dar pasos firmes es más trabajoso, pero vale la pena. A Roberto Zysler, por transmitirme su entusiasmo de emprendedor incansable. A Enio, por su apoyo permanente, por la generosidad con la que comparte sus ideas. A Marcelo, por su esfuerzo para que todo funcione y por su pesimismo franco y necesario. A Lucho, por las charlas de laburo y por tanto fútbol. A Dina, por su ayuda en los primeros años de esta tesis. A Javi L. por tantos días de tesis a la par. A Rubén, César y Matías por su ayuda constante y por compartir sus mediodías. A todos los compañeros del Laboratorio, a los que estaban desde antes, a los que fueron llegando y a los que se fueron: Carlos, Alejandro, María Teresa, Curiale, Mara, Javi G., Julián, Gabriela, Martín, Luis T., Betiana, Mary y Adriele.

A Horacio Troiani, por compartir su oficio y su paciencia en el microscopio. A los integrantes del Lab. de Química Analítica del CAB, por las mediciones de espectroscopía. A los italianos que acompañaron este proyecto: Davide Peddis, Dino Fiorani, Elisabetta Agostinelli. A Daniele Rinaldi, por las mediciones de susceptibilidad AC. A los gallegos que me recibieron en el laboratorio y me acompañaron de tapas en Santiago: Fran, Bea y Jose. A todas las instituciones que financiaron este trabajo: CONICET, ANPCyT, UNCuyo, Programa BEC.AR.

A Diego Milito, por haber hecho campeón a Racing al promediar esta tesis. A Claudio y Patri, por bancar el proyecto y ayudarnos a acortar las distancias. A Leti, porque desde mis primeras visitas a La Plata somos familia. A mi vieja Ana, por sus palabras siempre justas y amorosas. A mi viejo Carlos, por darme su confianza. A mis tres hermanos, Flori, Mauro y Pablo. A Mario, por la pasión por pensar y enseñar la ciencia. A Coca, por el ejemplo. Y a Jimena, porque todos los proyectos son más lindos con ella. Por estar atados a la misma estrella.

